

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 11

WODY PWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Ewy Szatyłowicz



Białystok 2015

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 11

WODY PWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

MONOGRAFIE

TOM 11



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



*Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku*

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

Sponsorzy:



Patronaty medialne:



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 11

WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

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

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Ewa Szatylowicz

Zespół redakcyjny:

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

Recenzenci monografii:

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

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
prof. nzw. dr hab. Bożena Łozowicka – Instytut Ochrony Roślin
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK - Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Mirosław Żukowski, prof. PB - Politechnika Białostocka
dr n. tech. Joanna Szczykowska – 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
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2015

ISBN – 978-83-62582-66-2

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

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

SPIS TREŚCI

Rozkład wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesach UV, O ₃ i UV/O ₃	9
mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Fotodegradacja wybranych substancji farmaceutycznych w środowisku wodnym	41
mgr inż. Edyta Kudlek, inż. Anna Brożek, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Nanofiltracja w usuwaniu wybranych leków ze środowiska wodnego	66
mgr inż. Edyta Kudlek, inż. Sandra Kamela, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Fotokatalityczne utlenianie wybranych niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwwzapalnych w wodach powierzchniowych	92
mgr inż. Edyta Kudlek, inż. Ksenia Kowalska, dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz	
Wpływ zastosowania niskociśnieniowej lampy w sekwencji z chlorowaniem na jakość mikrobiologiczną wody basenowej	114
mgr inż. Karolina Madej-Kaczmarczyk, dr inż. Agnieszka Włodyka-Bergier, mgr inż. Wioleta Zając	
Wpływ promieniowania UV254 i wcześniejszego utleniania wody na potencjał tworzenia produktów ubocznych chlorowania	140
mgr inż. Wioleta Zając, dr inż. Agnieszka Włodyka-Bergier, mgr inż. Karolina Madej-Kaczmarczyk	
Usuwanie p-ksylenu z roztworów wodnych metodą perwaporacji próżniowej	170
mgr inż. Katarzyna Rychlewska, prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny, inż. Małgorzata Pytłasińska	
Przegląd nanomateriałów bazujących na minerałach ilastych stosowanych do adsorpcji Cr(VI) z roztworów wodnych	181
mgr Anna Czarnecka-Skwarek	
Oczyszczanie wód z barwników organicznych za pomocą plazmy atmosferycznej, jako nowoczesna technologia stosowana w inżynierii środowiska	199
mgr inż. Anna Dzimitrowicz, dr inż. Piotr Jamróz, dr hab. inż. Paweł Pohl	
Zastosowanie zeolitów w inżynierii środowiska	223
mgr inż. Dawid Łapiński, dr n. tech. Janina Piekutin, mgr inż. Piotr Ofman	
Wpływ obiektów małej retencji na warunki wodno-glebowe na terenach nizinnych w Nadleśnictwie Szczytno	239
mgr inż. Katarzyna Elżbieta Kozłowska	

Woda stosowana do celów grzewczych	259
inż. Magdalena Drobiszewska, inż. Robert Mokrycki, inż. Łukasz Ołdziej, dr hab. inż. Iwona Skoczko	
Badania i analiza jakości wody w studniach kopanych w wybranej miejscowości	272
Iwona Barszczewska, Paulina Mielniczuk, Natalia Woroniecka, dr hab. inż. Iwona Skoczko	
Problematyka małej retencji wodnej na Podlasiu.....	286
inż. Katarzyna Oszczapińska, dr n. tech. Joanna Szczykowska	
Ocena realizacji programów małej retencji w województwie podlaskim.....	310
mgr inż. Ewa Szatyłowicz, dr inż. Anna Siemieniuk	

mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec¹, dr hab. inż. Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: ¹edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl

Rozkład wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesach UV, O₃ i UV/O₃

Słowa klucze: mikrozanieczyszczenia organiczne, doczyszczanie ścieków, UV, O₃, UV/O₃

Streszczenie: Metoda osadu czynnego jest jednym z najpopularniejszych i najskuteczniejszych sposobów biologicznego oczyszczania ścieków bytowych, jednakże nie pozwala na kompletną eliminację małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych. Wzrost stężenia mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym stwarza konieczność opracowania efektywnych metod ich eliminacji. W oparciu o coraz częstsze doniesienia w literaturze przedmiotowej dotyczące skuteczności zastosowania różnych technik zaawansowanego utleniania do eliminacji mikrozanieczyszczeń podjęto badania nad oceną efektywności eliminacji 17β-estradiolu (E2), 17α-etynyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA) z rzeczywistego i modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie ozonowania (O₃), fotolizy (UV) oraz w procesie łącznym fotoliza i ozonowanie (UV/O₃). Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu badanych związków dla wody zdejonizowanej.

W pierwszej części pracy przeprowadzono badania zmierzające do oceny wpływu różnych parametrów procesowych ozonowania na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń, w tym bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody. Wykazano, że największy wpływ na stopień usunięcia badanego związku ma czas ozonowania oraz zastosowana dawka ozonu. Wraz ze wzrostem dawki ozonu wzrastał stopień usunięcia bisfenolu A. Podobną tendencję zaobserwowano wraz z wzrostem czasu ozonowania. Pod względem odczynu wody, najbardziej korzystny dla procesu eliminacji związku okazał się odczyn obojętny i zasadowy. Usuwanie bisfenolu A dla wartości pH wody w zakresie od 7 do 9 przekraczało 70%.

W drugiej części pracy badano wpływ zarówno rodzaju procesu tj. UV, O₃ i UV/O₃ jak i matrycy środowiskowej (odpływ rzeczywisty, modelowy oraz woda zdejonizowana) na efektywność eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń. Określono, że efektywność eliminacji bisfenolu A w badanych procesach (UV, O₃, UV/O₃) zależała od składu fizykochemicznego roztworu. Stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy w przypadku odpływu rzeczywistego ścieków, niż dla wody zdejonizowanej i odpływu modelowego. Prawdopodobnie związane jest to z obecnością w odpływie rzeczywistym fotosensybilizatorów. Wykazano również, że połączenie fotolizy z ozonowaniem umożliwiło osiągnięcie najwyższego stopnia rozkładu tego związku (dla odpływu rzeczywistego >90%). W przypadku pozostałych badanych związków tj. 17β-estradiolu oraz 17α-etynyloestradiolu zastosowanie zarówno procesu UV jak i UV/O₃ umożliwiło osiągnięcie wysokich stopni rozkładu bez względu na rodzaj oczyszczanego roztworu. Rozkład związków następował w bardzo krótkim czasie trwania procesów. Przeprowadzone wyniki badań umożliwiły również identyfikację substancji wspomagających rozkład bisfenolu A w procesie UV/O₃. Dodatkowo w ramach pracy wykorzystując pierwszorzędowy model kinetyki reakcji zostały wyznaczone stałe szybkości reakcji rozkładu bisfenolu A w procesie łącznym UV/O₃. Określono również czasy

połowicznego rozkładu badanego związku. Ponadto badano toksyczność produktów powstałych w zastosowanym procesie.

1. Wstęp

Metoda osadu czynnego jest jednym z najpopularniejszych i najskuteczniejszych sposobów biologicznego oczyszczania ścieków bytowych, jednakże w przypadku eliminacji mikrozanieczyszczeń nie zawsze jest skuteczna. Mikrozanieczyszczenia ze względu na swoją budowę (np. policykliczność, występowanie różnych grup funkcyjnych) i właściwości fizykochemiczne (hydrofobowość, polarność itp.) ulegają biodegradacji w niewielkim stopniu. Eliminacji mikrozanieczyszczeń ze ścieków towarzyszy również zjawisko adsorpcji związków na kłaczkach osadu czynnego. Nie rzadko mikrozanieczyszczenia wykazują działanie toksyczne względem biocenozy osadu czynnego [1-2]. Stąd w ciągu ostatnich dziesięciu lat wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem innych niekonwencjonalnych metod oczyszczania ścieków pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń. W tym zakresie stosowane są przede wszystkim techniki membranowe [1-4]. Rozpatrywany jest również aspekt rozbudowy ciągu oczyszczalni ścieków o nowe procesy. Do doczyszczania odpływów z komunalnych oczyszczalni ścieków proponowane są np. zaawansowane procesy utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes AOPs) [3-4].

AOPs umożliwiają wytwarzanie rodników hydroksylowych w ilości zapewniającej skuteczne oczyszczenie strumieni wodnych [5]. Wymienione rodniki hydroksylowe posiadają bardzo wysoki potencjał redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie toksycznych i trudnobiodegradowalnych związków organicznych [6]. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że w ściekach identyfikowane są mikrozanieczyszczenia organiczne o różnym pochodzeniu. Wśród nich można wyróżnić mikrozanieczyszczenia pochodzenia naturalnego łącznie z toksynami (np. genisteina, daidzeina, zearalenon i in.) i związki chemiczne wytwarzane przez człowieka (różne składniki leków, pestycydy, alkilofenole i wiele innych przemysłowych związków chemicznych) [1-6].

Do procesów zaawansowanego utleniania należą przede wszystkim procesy fotochemiczne w których wolne rodniki hydroksylowe są indukowane promieniowaniem elektromagnetycznym. Podstawowym jednostkowym procesem stosowanym w tym zakresie jest proces fotolizy (UV) [7]. Mechanizm fotolizy opiera się na wzbudzeniu np. cząsteczki zanieczyszczenia przez absorpcję fotonu z widma emisyjnego wiązki promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku bezpośredniej fotolizy bardzo ważnym parametrem jest długość fali, ponieważ gdy jego wartość przekracza 200 nm indukowane światło nie generuje

wolnych rodników hydroksylowych, a obserwowane przemiany zanieczyszczeń wynikają z absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego. Efektywność procesu fotolizy wyraźnie zależy od rodzaju usuwanego mikrozanieczyszczenia. Badania Esplugass'a i in. [8] wykazały, że stopień usunięcia wybranych farmaceutyków na drodze bezpośredniej fotolizy waha się od 5% dla karbamazepiny (lek psychotropowy) do 91% dla kwasu klofibrowego (lek stosowany w terapii zaburzeń lipidowych). Jak donoszą Neamtu i in. [9] w przypadku bisfenolu A, który jest typowym związkiem o pochodzeniu przemysłowym fotoliza praktycznie jest nieskuteczna. Prowadzi do rozkładu bisfenolu A na poziomie ok. 8%. Jednakże po zmianie warunków prowadzenia procesu tj. zamiana lampy niskociśnieniowej rtęciowej (moc lampy 15 W) na lampę metalohalogenkową (moc 250 W) możliwa jest eliminacja bisfenolu A na poziomie 40% [10]. Wyniki tych eksperymentów wskazują selektywność procesu fotolizy oraz na zależność efektywności procesu od właściwego doboru źródła promieniowania.

Ze względu na fakt, że promieniowanie elektromagnetyczne jest wykorzystywane już od kilku lat na skalę techniczną do dezynfekcji wody pitnej lub ścieków, prowadzone są również badania nad zwiększeniem efektywności fotolizy w aspekcie eliminacji mikrozanieczyszczeń poprzez jej kojarzenie z innymi procesami w różnych konfiguracjach np. fotoliza i utlenianie nadtlenkiem wodoru (UV/H₂O₂), fotoliza katalizowana dwutlenkiem tytanu tzw. fotokataliza (UV/TiO₂), fotoliza i ozonowanie (UV/O₃). W ten sposób wykorzystując już istniejące instalacje i poprzez niewielkie modyfikacje układu możliwa będzie skuteczna eliminacja różnych zanieczyszczeń, w tym małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń [11].

Według prac wielu autorów [12-14] zastosowanie nadtlenku wodoru podczas procesu fotolizy podnosi efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w znaczącym stopniu, w porównaniu do zastosowania tego procesu w układzie pojedynczym. Pod wpływem promieniowania UV dochodzi do bezpośredniej fotolizy cząsteczki nadtlenku wodoru i w konsekwencji generowane są rodniki hydroksylowe. W przypadku badań prowadzonych przez Esplugass'a i in. [8] dodanie do roztworu H₂O₂ w stężeniu 10 mg/dm³ spowodowało wzrost stopnia eliminacji, praktycznie nierozkładalnej w procesie pojedynczej fotolizy karbamazepiny do poziomu 99%. Badania te potwierdziły, że połączenie obu procesów wywołuje efekt synergii różnych utleniaczy. Jak donoszą Konstantinou i in. [15] wykorzystanie TiO₂ w trakcie naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym również prowadzi do wywołania efektu synergii. Dużą zaletą TiO₂ jest jego nietoksyczność, niska cena oraz duża podatność na degradację. Z badań Sakkas'a i in. [16] wynika, że stężenie salbutamalu (związku należącego do grupy farmaceutyków) w procesie fotokatalizy prowadzonym przy użyciu TiO₂ w dawce 500 mg/dm³ po 30 minutowym czasie naświetlania obniżyło się o około 90%.

Podczas fotokatalizy z użyciem TiO_2 powstają również produkty pośrednie oznaczające się bardzo wysoką toksycznością. Zjawisko to jest powszechne w trakcie realizacji procesów utleniania. Całkowitą mineralizację salbutamolu (substancja farmaceutyczna stosowana w lekach rozkurczających oskrzela) jak i produktów ubocznych powstających w trakcie jego utleniania osiągnięto dopiero po 24 godzinnym czasie prowadzenia procesu.

Na tle wcześniej wymienionych metod zaawansowanego utleniania najbardziej obiecująca wydaje się konfiguracja łącząca fotolizę i ozonowanie (UV/O_3). W swoich badaniach Pengxiao i in. [17] porównali fotolizę, ozonowanie i proces łączny UV/O_3 pod kątem usuwania wybranych antybiotyków ze ścieków. Na podstawie uzyskanych wyników badań określono, że proces fotolizy okazał się całkowicie nieskuteczny pod kątem eliminacji antybiotyków. Efektywność procesu ozonowania zależała od czasu kontaktu ozonu z wodą. Zadawalające efekty usunięcia antybiotyków obserwowano po 30 minutowym czasie trwania procesu. Natomiast, w przypadku procesu łącznego UV/O_3 po 10 minutowym czasie trwania procesu, stopień usunięcia antybiotyków wynosił około 90%. W układzie łącznym zaobserwowano również znaczne obniżenie toksyczności ścieków (ok. 58%).

W oparciu o powyższe informacje w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności usuwania wybranych związków należących do grupy EDCs tj. 17β -estradiolu (E_2), 17α -etynyloestradiolu (EE_2) oraz bisfenolu A (BPA) z rzeczywistego i modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV , O_3 oraz UV/O_3 . Związki te przede wszystkim różniły się pochodzeniem oraz stabilnością w roztworze wodnym. 17β -estradiol to naturalny hormon płciowy z grupy estrogenów. Z kolei 17α -etynyloestradiol to syntetyczny hormon płciowy stosowany jako składnik większości współczesnych środków antykoncepcyjnych. Natomiast, bisfenol A jest organicznym związkiem chemicznym z grupy fenoli wytwarzanym przez człowieka wykazującym aktywność estrogeniczną.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu wyznaczenie optymalnych warunków procesu ozonowania (tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody) dla bisfenolu A z wykorzystaniem wody zdejonizowanej. Ponadto badano również toksyczność produktów powstałych w zastosowanym procesie.

W kolejnym etapie pracy porównano proces pojedynczej fotolizy i ozonowania oraz proces łączny ozonowanie-fotoliza dla bisfenolu A z wykorzystaniem modelowego oraz rzeczywistego odpływu ścieków. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu bisfenolu A dla wody zdejonizowanej. W ramach pracy powołując się na pierwszorzędowy model kinetyki reakcji zostały również wyznaczone stałe szybkości reakcji

rozkładu bisfenolu A w procesie łącznym UV/O₃ w zależności od badanej matrycy. Ponadto określono czas połowicznego rozkładu badanego związku. Podjęto również próbę identyfikacji substancji wspomagających proces UV/O₃.

W ostatnim etapie badań porównano efektywność rozkładu wszystkich trzech wcześniej wymienionych związków należących do grupy EDCs z rzeczywistego i modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV oraz UV/O₃. Uzyskane wyniki badań analogicznie jak w przypadku badań nad bisfenolem A porównano pod kątem skuteczności rozkładu wybranych związków dla wody zdejonizowanej.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały i odczynniki

Wzorce badanych związków (17β-estradiol, 17α-etynyloestradiol i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Jako czynnik sililujący stosowano N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości >99,8% i acetonitryl o czystości >99,5% firmy Avantor (Gliwice, Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej SPE stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy.

2.2. Procesy utleniania

2.2.1 Proces ozonowania (O₃)

W zakresie pracy badano wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na stopień usuwania bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody (woda zdejonizowana). W tabeli 1 przedstawiono szczegóły dotyczące poszczególnych eksperymentów.

Tabela 1. Konfiguracja parametrów procesowych ozonowania

Eksperyment	Badany parametr	Dawka ozonu [mg/dm³]	Czas reakcji [min]	Wartość pH
1	dawka ozonu	1-10	1	7
2	czas ozonowania	3	1-10	7
3	pH wody	3	1	4-9

Źródło: Opracowanie własne

2.2.2. Proces fotolizy (UV) i proces łączny fotoliza i ozonowanie (UV/O₃)

Oczyszczaniu w wybranych procesach zaawansowanego utleniania tj. UV i UV/O₃ poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy

oraz odpływ rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu z dodatkiem wzorców badanych związków w stałym stężeniu $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Oczyszczany odpływ pierwotnie nie zawierał badanych związków. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów zawierających EDCs

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Absorbancja (UV_{254}), $1/\text{cm}$	Ogólny węgiel organiczny (OWO), mg/dm^3
Woda zdejonizowana	7	0,518	0,000	0,00
Odpływ modelowy	7	0,793	0,055	24,41
Odpływ rzeczywisty	7	0,985	0,218	33,01

* korygowano roztworem HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ lub roztworem NaOH $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$

Źródło: Opracowanie własne

Odpływ rzeczywisty pobrano z oczyszczalni ścieków bytowych zlokalizowanej w zachodniej Polsce pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym. Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4 . Pomędzy badanymi odpływami występowała różnica w poziomie stężeń wysokocząsteczkowych substancji organicznych, co zostało określone za pomocą pomiaru absorbancję w UV_{254} . Odczyn roztworów korygowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$. Proces fotolizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut. Z kolei ozon wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny przed rozpoczęciem naświetlania. W przypadku jednej serii ozon wprowadzono z przesunięciem czasowym w stosunku do naświetlania, co miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania roztworu oraz procesu łącznego. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności $0,14 \text{ mg}/\text{s}$ firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska). Dawka ozonu, w zależności od etapu badań była w zakresie od 1 do $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a czas kontaktu utleniacza z wodą był stały i wynosił 1 min.

2.3. Ocena toksyczności wody

Do pomiaru toksyczności zastosowano test MICROTOX[®] wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri* wykazujące wysoką wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych [18]. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów wskaźnikowych na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje zmianą natężenia światła emitowanego przez bakterie [19]. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 pełniącym funkcje zarówno inkubatora jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu toksykanta) zmierzono po 5 oraz 15 minutowym czasie ekspozycji. W zakresie pracy badano efekt toksyczny próbek wody w zależności od czasu trwania procesu UV/O₃.

2.4. Pierwszorzędowy model kinetyki reakcji

Na podstawie informacji literaturowych [20] do opisu procesu łącznego UV/O₃ można w uproszczeniu zastosować pierwszorzędowy model kinetyki reakcji, zgodnie z poniższym równaniem:

$$r = k \cdot c \quad (1)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji

c - stężenie bisfenolu A

Zakładając idealne wymieszanie badanej substancji można przyjąć, że:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (2)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu równania otrzymuje się następującą zależność:

$$\ln c = k \cdot t + \ln a \quad (3)$$

Tym samym zanik substratów w procesie można opisać funkcją eksponentialną:

$$c = a \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

2.5. Identyfikacja substancji wspomagających lub hamujących proces utleniania

W celu identyfikacji substancji wspomagających lub hamujących proces utleniania małowartościowych mikrozanieczyszczeń przeprowadzono szereg eksperymentów z wykorzystaniem modelowego odpływu ścieków. Odpływ modelowy, jak już wspomniano

wcześniej sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego ($C_0 = 152 \text{ mg/dm}^3$), peptonu kazeinowego ($C_0 = 226 \text{ mg/dm}^3$), NH_4Cl ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$), NaCl ($C_0 = 7 \text{ mg/dm}^3$), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($C_0 = 7,5 \text{ mg/dm}^3$), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($C_0 = 2 \text{ mg/dm}^3$), K_2HPO_4 ($C_0 = 40 \text{ mg/dm}^3$) oraz KH_2PO_4 ($C_0 = 16 \text{ mg/dm}^3$). W trakcie badań zmieniano stężenie dwóch składników organicznych (pepton kazeinowy oraz suchy bulion odżywczy) oraz dwóch nieorganicznych (NH_4Cl oraz K_2HPO_4) w celu określenia wpływu każdej z substancji na rozkład bisfenolu A w procesie UV/O₃. Jako kryterium wyboru przyjęto najwyższe stężenie składnika występujące w ściekach modelowych (C_0). W każdym pojedynczym eksperymencie zmieniano stężenie tylko jednego z wybranych składników (przyjmując $0,5 \cdot C_0$ oraz $0,25 \cdot C_0$). W ten sposób określono, który składnik modelowego odpływu ścieków może wspomagać lub hamować proces utleniania bisfenolu A. Dodatkowo przeprowadzono analizę wariancji (ANOVA) dla danych pochodzących z poszczególnych serii, zawierających różne stężenia tego samego składnika modelowego odpływu ścieków. W ramach analizy przeprowadzono test hipotezy zakładającej, że każda analizowana próbka (seria badawcza) próbka pochodzi z tego samego podstawowego rozkładu prawdopodobieństwa w odniesieniu do alternatywnej hipotezy, która stwierdza, że podstawowe rozkłady prawdopodobieństwa nie są takie same w przypadku wszystkich prób. W konsekwencji wybrana metoda pozwoliła jednoznacznie stwierdzić, czy stopień eliminacji bisfenolu A różni się istotnie statystycznie w próbkach o różnym stężeniu wybranego składnika modelowego odpływu. Przed przeprowadzeniem testu ANOVA przeprowadzono detekcję wielkości odstających, sprawdzono normalność rozkładu (przyjęto prawdopodobieństwo $\alpha=0,05$) oraz zweryfikowano hipotezę o jednorodności wariancji (przyjęto $\alpha=0,05$), wykorzystując w tym celu test Barletta.

2.6. Procedury analityczne

2.6.1. Analiza chromatograficzna HPLC-UV

Oznaczenie wybranych substancji przeprowadzono zgodnie z następującą metodyką:

- wydzielenie badanego związku z roztworu za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE),
- elucja analitu mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v),
- analiza ilościowo-jakościowa związku techniką chromatografii HPLC (UV).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC analitu z próbek wody o objętości 100 cm^3 (pH=7) wydzielano badany związek z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm^3) i metanolem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm^3). Wydzielone

związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³. Kolejno, ekstrakt poddawano suszeniu pod lekkim strumieniem azotu, a następnie rozpuszczano w 100 µl metanolu i poddawano analizie chromatograficznej.

Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczowy HPLC firmy Varian (Warszawa, Polska) z detektorem UV (długość fali $\lambda=220$ nm) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific (Gliwice, Polska) o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 µm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcjach 85:15 (v/v). Nastrzyki próbki wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 50 µl firmy Hamilton (Poznań, Polska).

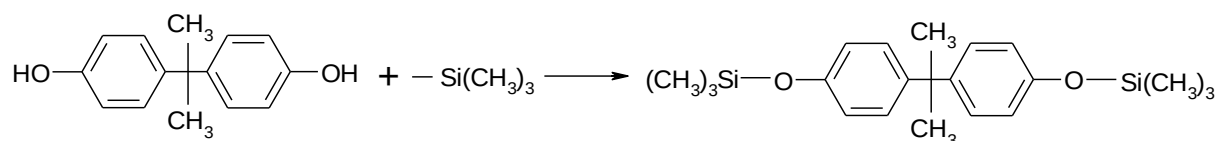
2.3.2. Analiza chromatograficzna GC-MS

W przypadku roztworów o dużym stężeniu wysokocząsteczkowych substancji organicznych (odpływ rzeczywisty), które zakłócały pomiar chromatograficzny stosowano analizę chromatograficzną GC-MS.

Oznaczenie badanego zanieczyszczenia przeprowadzono zgodnie z następującą metodyką:

- wydzielenie badanego związku z roztworu za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE),
- elucja analitu mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v),
- upochodnienie badanego związku do pochodnej trimetylosililowej,
- analiza ilościowo-jakościowa pochodnej bisfenolu A techniką chromatografii GC-MS (EI).

Ekstrakcję badanych związków z wody do fazy stałej przed jego oznaczeniem z użyciem chromatografii GC-MS przeprowadzono identycznie jak w przypadku procedury analitycznej wykorzystującej chromatografię HPLC (UV). Niezbędnym etapem przygotowawczym było jednak włączenie procesu derywatyzacji. Z tego względu ekstrakty uzyskane po wysuszeniu próbki w lekkim strumieniu azotu poddawano upochodnieniu czynnikiem sililującym MSTFA w ilości 30 µl. Po 30 minutowym czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymaną pochodną trimetylosililoną badanego związku analizowano chromatograficznie. W uogólniony sposób reakcja powstawania pochodnej trimetylosililowej bisfenolu A przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat reakcji derywatyzacji bisfenolu A

Źródło: Opracowanie własne

Oznaczenia przeprowadzano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym z jonizacją elektronową (GC-MS typu pułapka jonowa), model Saturn 2100 T firmy Varian (Warszawa, Polska). Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLBTM-5 ms firmy Supelco o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm stosując program temperaturowy pieca kolumny: 80°C (1 min), 20°C/min do 300°C (3,5 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: iniektor 300°C, pułapka jonowa 180°C i źródło jonów 290°C. Fazę nośną stanowił hel (przepływ 1,4 ml/min). Nastrzyki próbki o objętości 1 µl wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 10 µl firmy Hamilton (Warszawa, Polska). Detektor masowy pracował w trybie rejestracji jonów w zakresie od 70 do 400 m/z.

Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCs w zakresie od 66 (bisfenol A) do 100% (17β-estradiol i 17α-etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 µg/dm³. Granica oznaczalności (w ng/dm³) kształtowała się następująco: 20 dla bisfenolu A, 40 dla 17α-etynyloestradiol i 200 dla 17β-estradiolu.

2.3.3. Analiza wybranych wskaźników zanieczyszczeń ścieków

Charakterystyka fizyko-chemiczna roztworów przed i po procesie oczyszczania została określona na podstawie pomiarów:

- parametrów ogólnych opisujących właściwości badanej wody, tj. pH i temperatura,
- parametrów związanych z obecnością substancji organicznych w wodzie (absorbancję UV₂₅₄ i ogólny węgiel organiczny OWO),
- parametrów związanych z obecnością substancji nieorganicznych (przewodność właściwa).

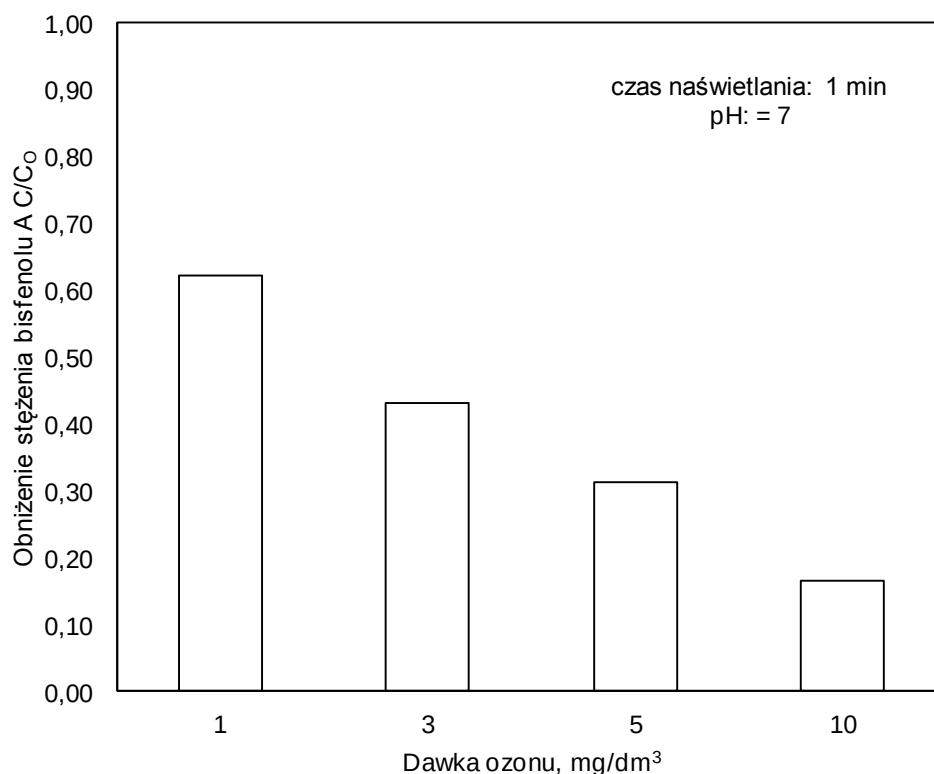
Do pomiarów parametrów ogólnych oraz przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy CP-505 firmy Elmetron (Warszawa, Polska). Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG (Warszawa, Polska), a stężenie ogólnego węgla organicznego określano analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron (Gliwice, Polska).

3. Wyniki badań

3.1. Proces ozonowania - wyznaczenie optymalnych parametrów

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Określono, że stężenie bisfenolu A obniża się wraz z zwiększaniem dawki ozonu. Przy dawce ozonu 1 mg/dm³ usunięcie badanego ksenoestrogenu wynosiło około 40%. Z kolei, gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę ozonu (5 mg/dm³) usunięcie związku wzrosło do

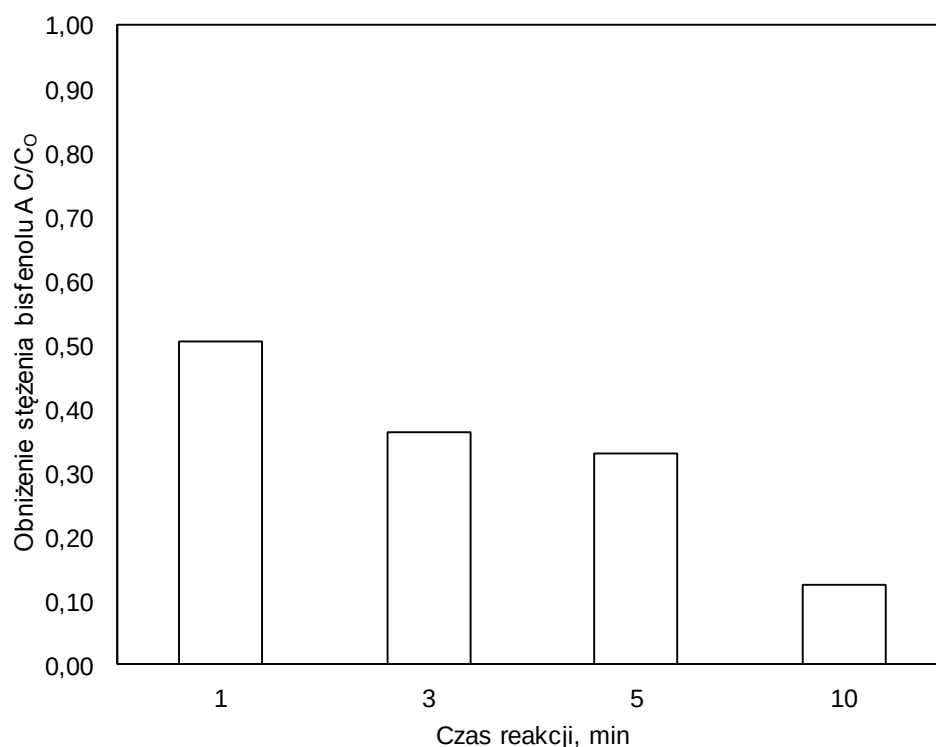
70%. Jednak zastosowanie dawki ozonu 10 mg/dm^3 spowodowało już nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu A w wodzie w odniesieniu do dawki ozonu 5 mg/dm^3 .



Rysunek 2. Wpływ dawki ozonu na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

Źródło: Opracowanie własne

W dalszej kolejności badano wpływ czasu kontaktu ozonu z wodą na obniżenie stężenia bisfenolu A (rys. 3). W przypadku zastosowania dawki ozonu, wynoszącej odpowiednio $3 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ i wydłużenia czasu reakcji do 10 minut nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 90%. Otrzymane wyniki dowodzą, że czas reakcji ma duży wpływ na efektywność usunięcia bisfenolu A w procesie ozonowania. Im dłuższy czas reakcji tym wyższy stopień usunięcia ksenoestrogenu.

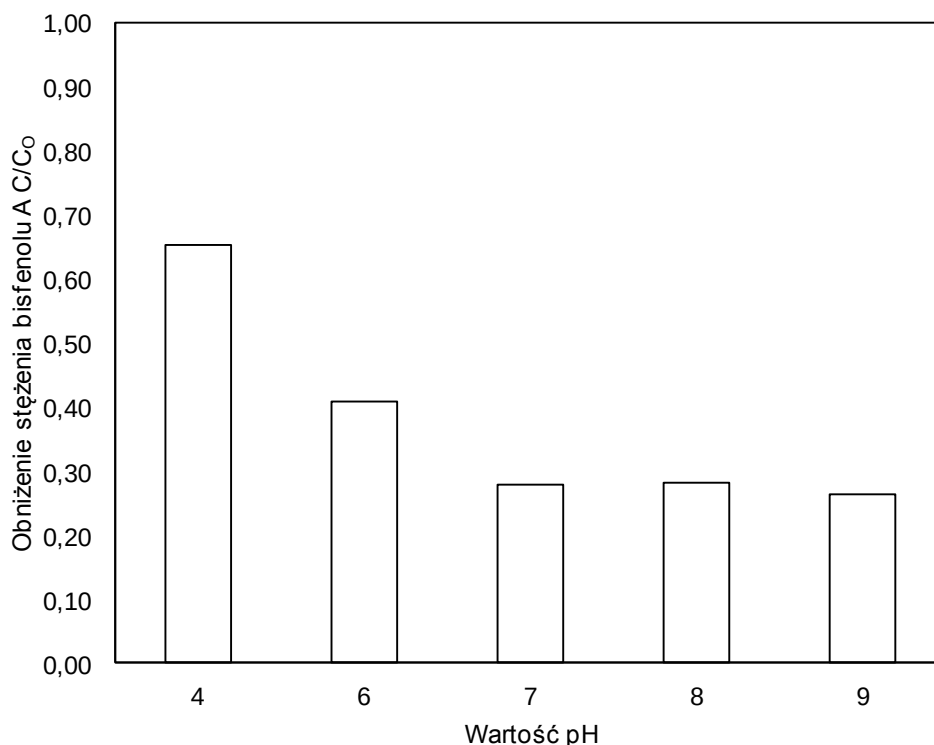


Rysunek 3. Wpływ ozonowania na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 4 przedstawiono zależność pomiędzy wartością pH wody poddawanej ozonowaniu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu ozonowania jest wyższa w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego, niż w środowisku kwaśnym. Wynika to z występującego różnego mechanizmu reakcji pomiędzy usuwaną substancją, a ozonem w zależności od odczynu wody. Teoretycznie, można wyróżnić dwa typy reakcji ozonu z zanieczyszczeniami zawartymi w wodzie tj. reakcje bezpośrednie ozonu cząsteczkowego i reakcje pośrednie poprzez rodniki tworzące się w procesie rozpadu ozonu w wodzie. Bezpośrednia „atak” ozonu na cząsteczki substancji jest wysoce selektywny i ogranicza się wyłącznie do nienasyconych związków alifatycznych, aromatycznych oraz aminowych. Powstałe produkty są bardzo nietrwałe i przekształcają się w łatwo biodegradowalne związki karbonylowe [21]. Pośredni „atak” odbywa się poprzez wolne rodniki hydroksylowe $\text{HO}^\bullet$ i hydroksynadtlenkowe $\text{HO}_2^\bullet$ tworzone podczas reakcji ozonu z wodą. Działanie rodników w porównaniu z ozonem cząsteczkowym jest mniej selektywne [22]. Szybkość rozkładu ozonu do rodników $\text{HO}^\bullet$ i $\text{HO}_2^\bullet$ wzrasta ze wzrostem wartości pH wody. W środowisku zasadowym reakcje przebiegają głównie według mechanizmu rodnikowego. W konsekwencji obniżenie stężenia bisfenolu A po procesie ozonowania prowadzonego dla wody o pH w zakresie od 7-9 wynosiło około 70%,

a w przypadku odczynu kwaśnego ($\text{pH} = 4$) obniżenie stężenia bisfenolu A było niskie na poziomie około 30%.



Rysunek 4. Wpływ wartości pH wody na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

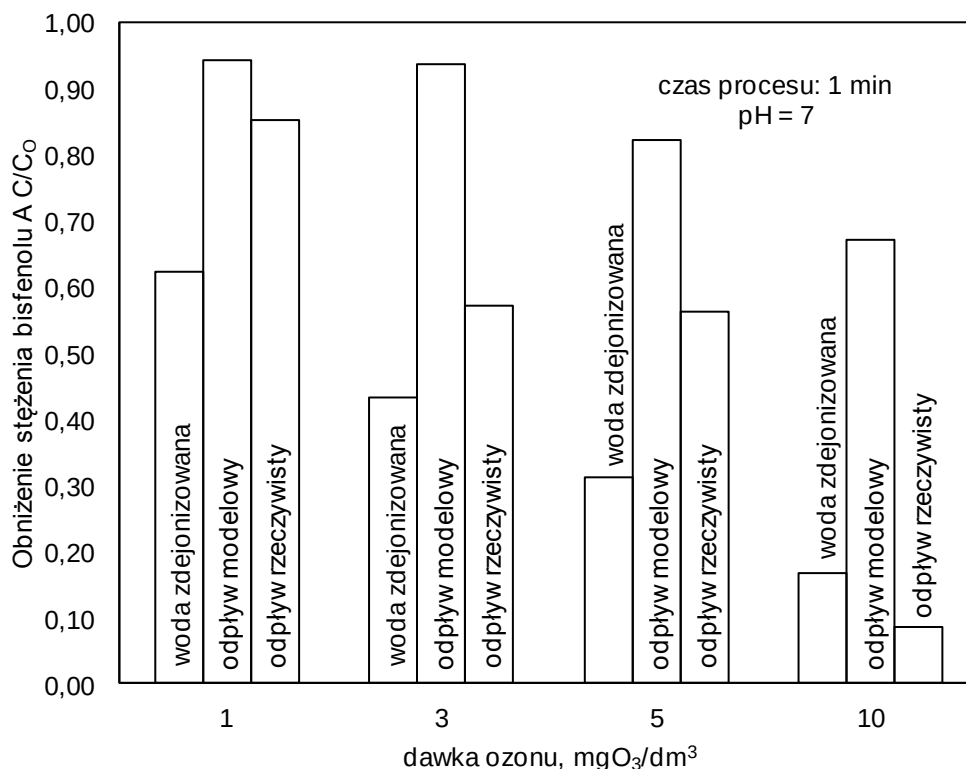
Źródło: Opracowanie własne

3.2. Badania porównawcze procesu UV i O_3 oraz procesu łącznego UV/ O_3 dla bisfenolu A z wykorzystaniem modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków

3.2.1. Proces O_3

Na rysunku 5 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A dla trzech różnych roztworów tj. woda zdejonizowana, odpływ modelowy oraz odpływ rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu. Określono, że stężenie bisfenolu A obniżało się wraz z zwiększeniem dawki ozonu. Zależność tą obserwowano dla wszystkich badanych roztworów. W przypadku wody zdejonizowanej i dawki utleniacza $1 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ rozkład badanego związku wynosił ok. 40%. Natomiast, w przypadku odpływu modelowego i rzeczywistego odpowiednio 8% i 15%. Z kolei gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę ozonu ($5 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$) rozkład związku w przypadku wody zdejonizowanej wzrósł do ok. 70%, a dla odpływu rzeczywistego do ok. 43%. Natomiast w przypadku odpływu modelowego zaobserwowano nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu A w odniesieniu do dawki 1 mg

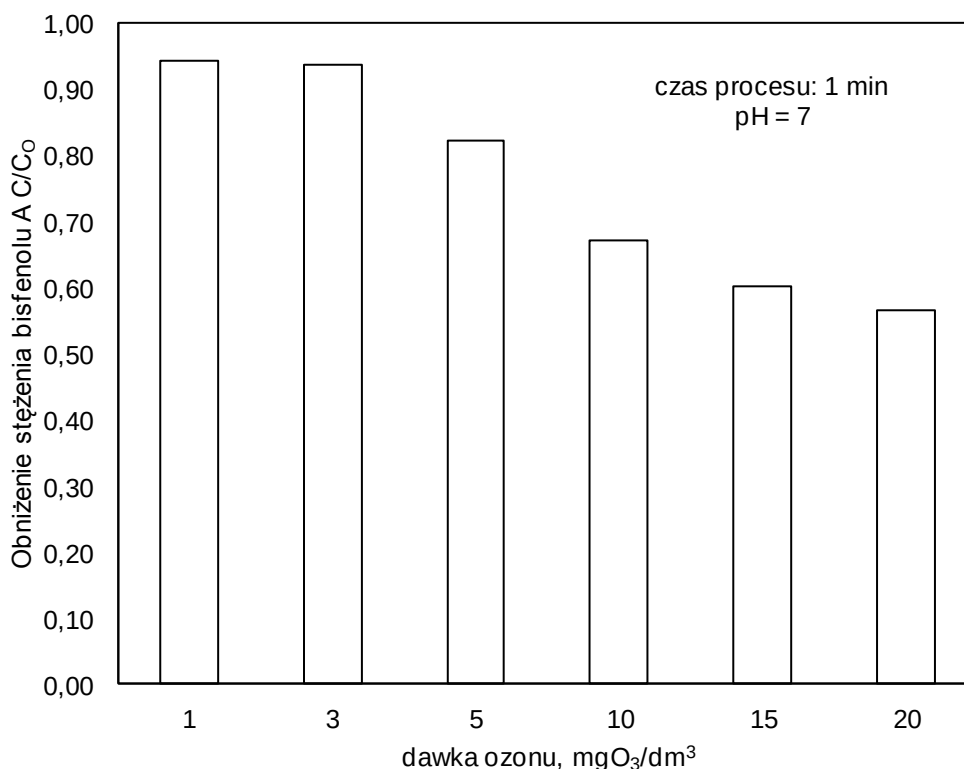
O_3/dm^3 . Najwyższy stopień rozkładu BPA odnotowano dla dawki $10 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$. W przypadku odpływu rzeczywistego wynosił on ponad 90%.



Rysunek 5. Wpływ dawki ozonu na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie ozonowania badanych roztworów

Źródło: Opracowanie własne

Ternes i in. [23] oraz Huber i in. [24] określili, że dawki ozonu w zakresie od $5 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ do $10 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ umożliwiają rozkład większości mikrozanieczyszczeń organicznych w ściekach w zakresie od 90 do 99%, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy. Na podstawie otrzymanych wyników można również zauważyć, że efektywność procesu ozonowania w dużym stopniu zależy od składu fizykochemicznego oczyszczanego roztworu (Tabela 1), co również potwierdza w swoich badaniach Beltran [25] oraz Gottschalk i in. [12]. W przypadku modelowego odpływu usunięcie bisfenolu A było najniższe i wynosiło od ok. 5% dla dawki utleniacza $1 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ do ok. 30% dla dawki $10 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$. Z tego względu w dalszej części badań zastosowano wyższe dawki ozonu tj. odpowiednio $15 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ i $20 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$. Po zastosowaniu dawki $20 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 43% (Rys.6). Podobny stopień rozkładu badanego związku uzyskano dla wody zdejonizowanej przy dwudziestokrotnie mniejszej dawce ozonu, a dla odpływu rzeczywistego przy czterokrotnie mniejszej dawce reagenta.

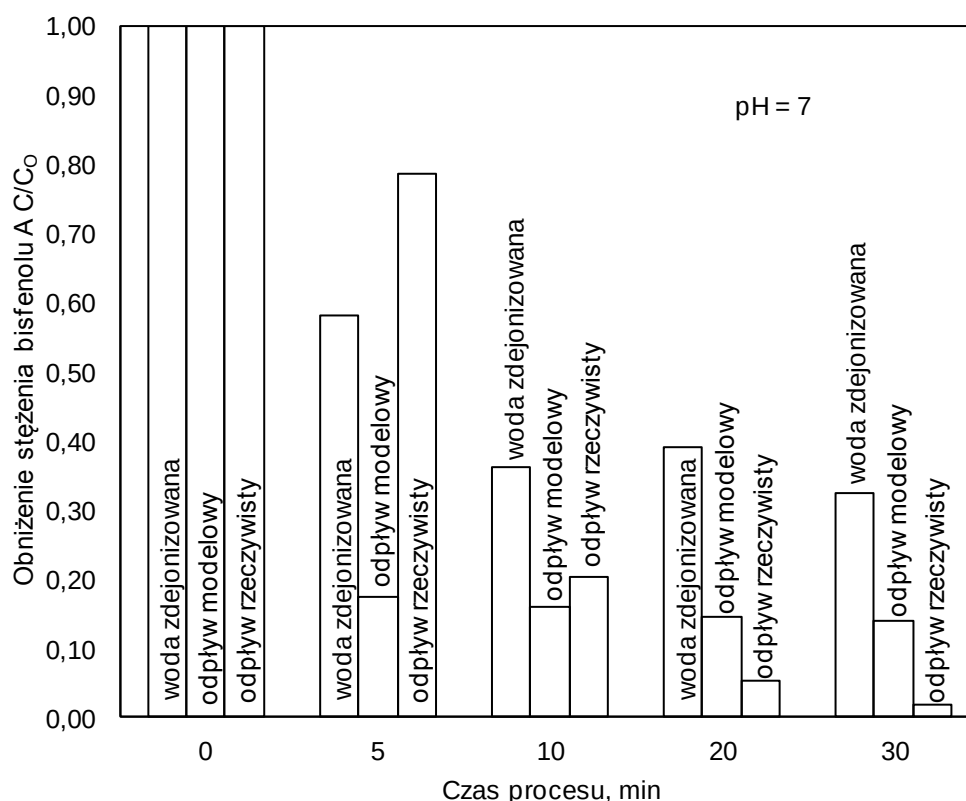


Rysunek 6. Wpływ dawki ozonu na degradację bisfenolu A w procesie ozonowania modelowego odpływu ścieków

Źródło: Opracowanie własne

3.2.2. Fotoliza (UV)

W procesie fotolizy, wraz z narastającym czasem naświetlania wody obniżało się stężenie bisfenolu A (rys. 7) dla każdego z trzech badanych roztworów. Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Następnie, w przypadku zarówno wody zdejonizowanej jak i modelowego odpływu pomimo dalszego naświetlania roztworów stężenie badanego związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie (dla wody zdejonizowanej ok. 60%, a dla modelowego odpływu około 85%). Natomiast, dla odpływu rzeczywistego po 20 minutowym czasie naświetlania stężenie bisfenolu A obniżyło się do ok. 95%, a po 30 minutach do ponad 98%. Obserwowany wyższy stopień rozkładu BPA dla rzeczywistego odpływu w porównaniu do wody zdejonizowanej i odpływu modelowego zaobserwowali również Neamtu i Frimmel [9]. Według autorów pracy zjawisko to mogło być spowodowane faktem, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu mogły być obecne substancje chemiczne wykazujące podobne działania do fotosensybilizatorów. Związki te posiadają zdolność pochłaniania energii promieniowania elektromagnetycznego i przekazywania jej innym substancjom biorącym udział w reakcjach fotochemicznych.



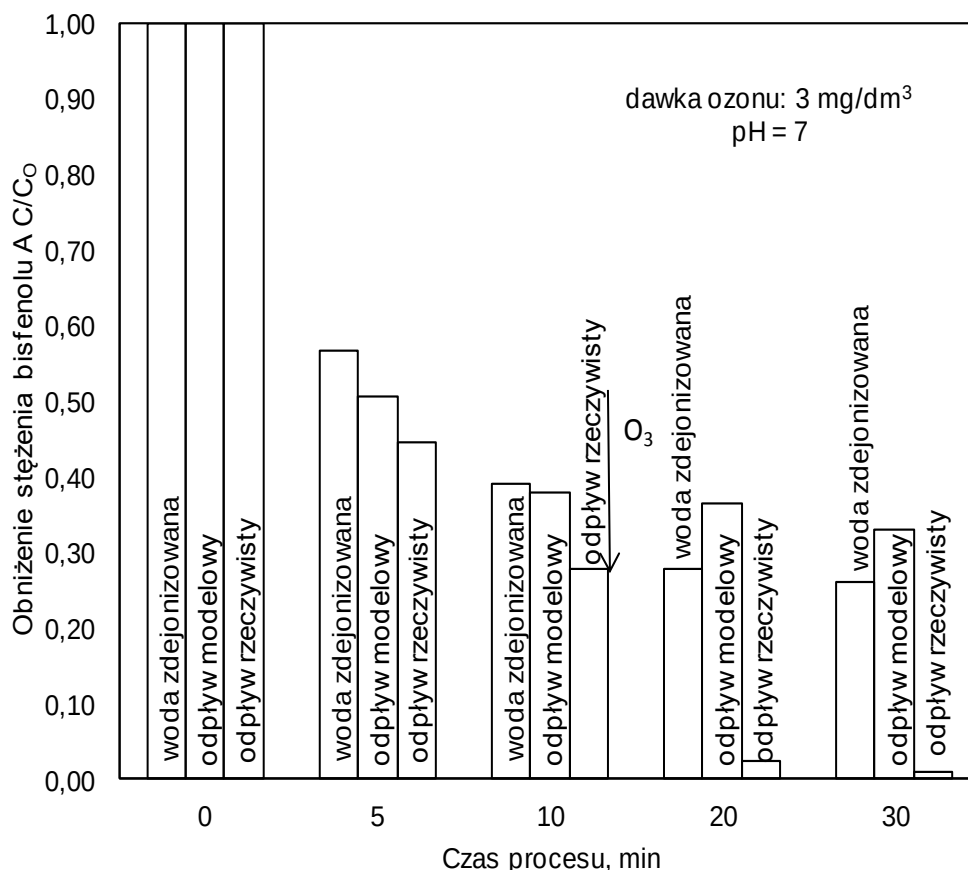
Rysunek 7. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy badanych roztworów

Źródło: Opracowanie własne

3.2.3. Proces łączny fotoliza i ozonowanie (UV/O₃)

W kolejnym etapie badań po początkowym czasie naświetlania (10 min) wprowadzono do reaktora ozon (dawka 3 mg O₃/dm³). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 8. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania oraz procesu łącznego naświetlania i ozonowania. W konsekwencji po 20 minutach trwania eksperymentu zaobserwowano, że stopień obniżenia stężenia bisfenolu A wzrósł w przypadku wody zdejonizowanej i odpływu rzeczywistego odpowiednio do 75% i 98%. Natomiast, dla odpływu modelowego stężenie badanego związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie ok. 64%. Wyniki te dowodzą, że proces ozonowania połączony z fotolizą pozwala osiągnąć wyższy stopień usunięcia bisfenolu A, niż jest obserwowany w przypadku prowadzenia pojedynczego procesu fotolizy (rys. 7) dla wody zdejonizowanej i odpływu rzeczywistego. W większości prezentowanych w literaturze prac dotyczących badań nad zastosowaniem procesów zaawansowanego utleniania wykazano wyższą skuteczność procesu łącznego UV/O₃ w porównaniu do procesów jednostkowych tj. ozonowania bądź fotolizy [20, 26-28]. Za

wyłączeniem np. pracy Esplugas i in.[7] w której efekt synergiczny działania różnych procesów utleniania nie był obserwowany. Autorzy stwierdzili, że żadna z zastosowanych przez nich kombinacji procesów utleniania (O_3/H_2O_2 , UV/O_3 i $O_3/UV/H_2O_2$) nie zwiększyła szybkość rozkładu fenolu. Efektywność procesu jest zatem uwarunkowana wieloma czynnikami, takimi jak na przykład odczyn, skład roztworu czy właściwości fizyko-chemiczne samego reagenta [12].

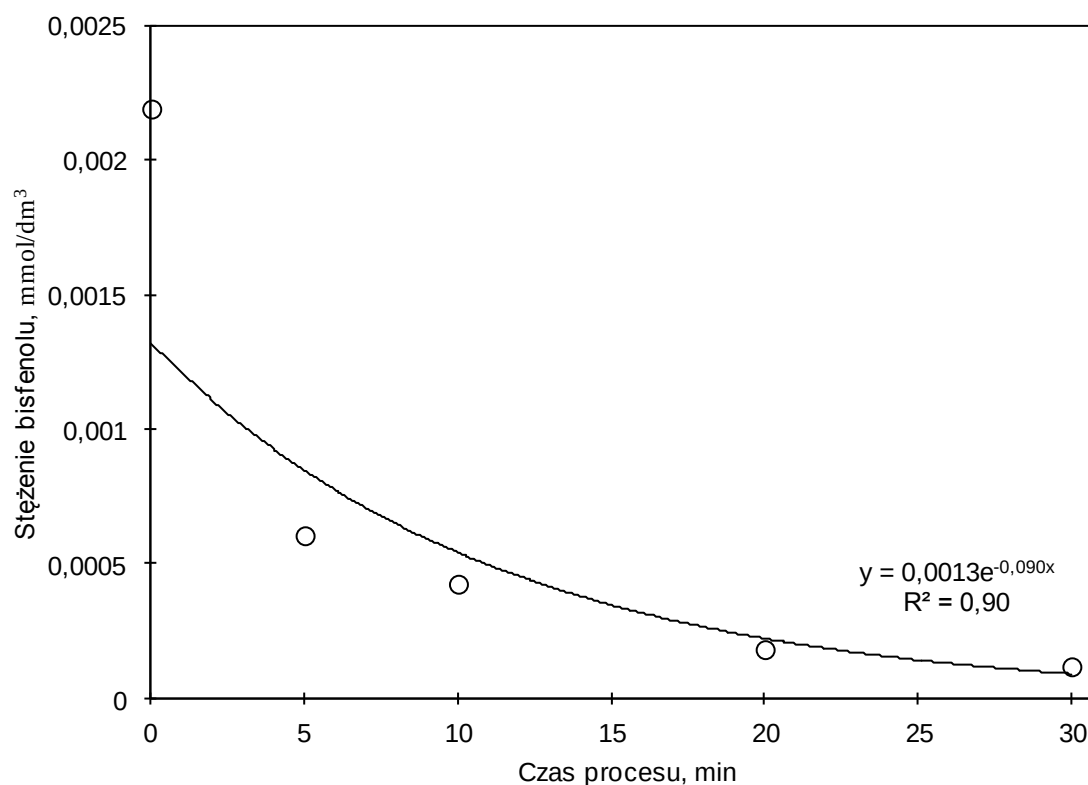


Rysunek 8. Wpływ czasu naświetlania na degradację bisfenolu A w łącznym procesie fotolizy i ozonowania badanych roztworów

Źródło: Opracowanie własne

3.3. Kinetyka procesu łącznego UV/O_3

W badaniach kinetyki procesu łącznego UV/O_3 przeprowadzono kolejne eksperymenty w ten sposób, że ozon dodawano przed naświetlaniem odpływu modelowego. Taki sposób postępowania jest najczęstszy w tego rodzaju pracach. Stosowane dawki ozonu były w zakresie od 3 mg O_3/dm^3 do 20 mg O_3/dm^3 . Na rysunku 9 przedstawiono zależność zmiany stężenia bisfenolu A od czasu dla dawki ozonu wynoszącej 15 mg O_3/dm^3 i czasu naświetlania 30 minut.



Rysunek 9. Obniżenie stężenia BPA w procesie łącznym UV/O₃ (dawka ozonu 15 mg O₃/dm³)

Źródło: Opracowanie własne

Dla rozpatrywanych przypadków dotyczących eliminacji bisfenolu A z odpływu modelowego w procesie łącznym UV/O₃ równania funkcji regresji dopasowanych do punktów pomiarowych przedstawiono w tabeli 3.

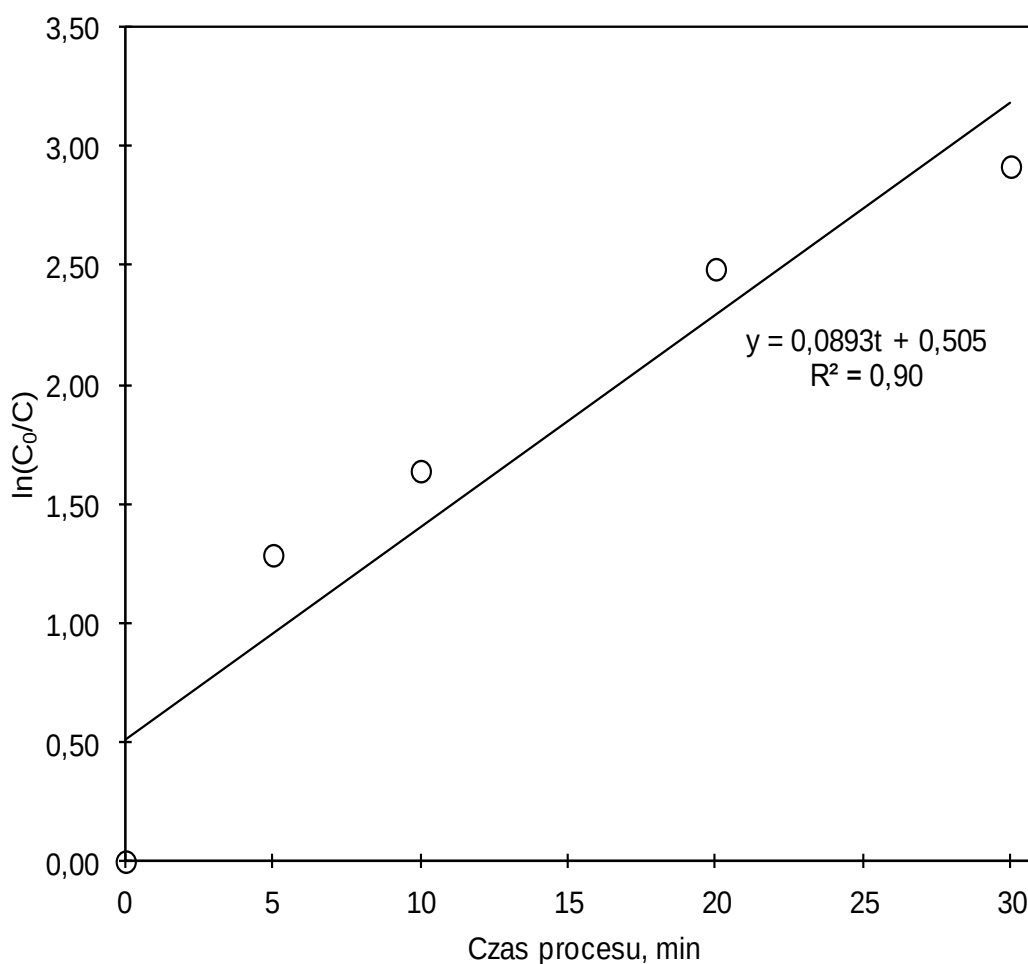
Tabela 3. Równania funkcji regresji dopasowanych do punktów pomiarowych, określających obniżenie stężenia BPA w czasie w procesie UV/O₃ dla odpływu modelowego

Dawka ozonu, mg O ₃ /dm ³	Równanie funkcji eksponencjalnej	Współczynnik determinacji R ²	Czas połowicznego rozkładu związku, min
3	$y = 0,0014e^{-0,075t}$	0,88	3,27
5	$y = 0,0013e^{-0,073t}$	0,86	2,35
10	$y = 0,0013e^{-0,076t}$	0,83	2,25
15	$y = 0,0013e^{-0,090t}$	0,90	1,91
20	$y = 0,0010e^{-0,094t}$	0,82	0,97

Źródło: Opracowanie własne

We wszystkich badanych przypadkach współczynnik determinacji R^2 przekraczał 0,82, co świadczy o dobrym dopasowaniu punktów pomiarowych do modelu. W dalszej kolejności określony został czas połowicznego rozkładu związku. Wraz z wzrostem dawki ozonu w procesie łącznym UV/O₃ zmniejszał się czas połowicznego rozkładu związku. Dla przykładu pięciokrotne zwiększenie dawki ozonu spowodowało blisko dwukrotne skrócenie czasu rozkładu związku (tabela 3).

Z kolei wartości pierwszorzędowych stałych szybkości rozkładu bisfenolu A wyznaczono stosując metodę graficzną wykreślając liniową zależność $\ln(C_0/C)$ w funkcji czasu (Rys. 10). W tabeli 4 zestawiono wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji rozkładu bisfenolu A w procesie łącznym UV/O₃ wyrażone w dm³/mol·s dla modelowego i rzeczywistego odpływu.



Rysunek 10. Graficzne wyznaczenie pierwszorzędowych stałych szybkości rozkładu BPA w procesie łącznym UV/O₃ dla modelowego odpływu (dawka ozonu 15 mg O₃/dm³)

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 4. Stałe szybkości reakcji rozkładu bisfenolu A w procesie łącznym UV/O₃ dla modelowego i rzeczywistego odpływu

Odpływ modelowy	
Dawka ozonu, mg O₃/dm³	Stała szybkości reakcji, dm³/mol·s
3	2,857·10 ⁵
5	2,861·10 ⁵
10	2,888·10 ⁵
15	3,398·10 ⁵
20	3,565·10 ⁵
Odpływ rzeczywisty	
3	6,008·10 ⁵

Źródło: Opracowanie własne

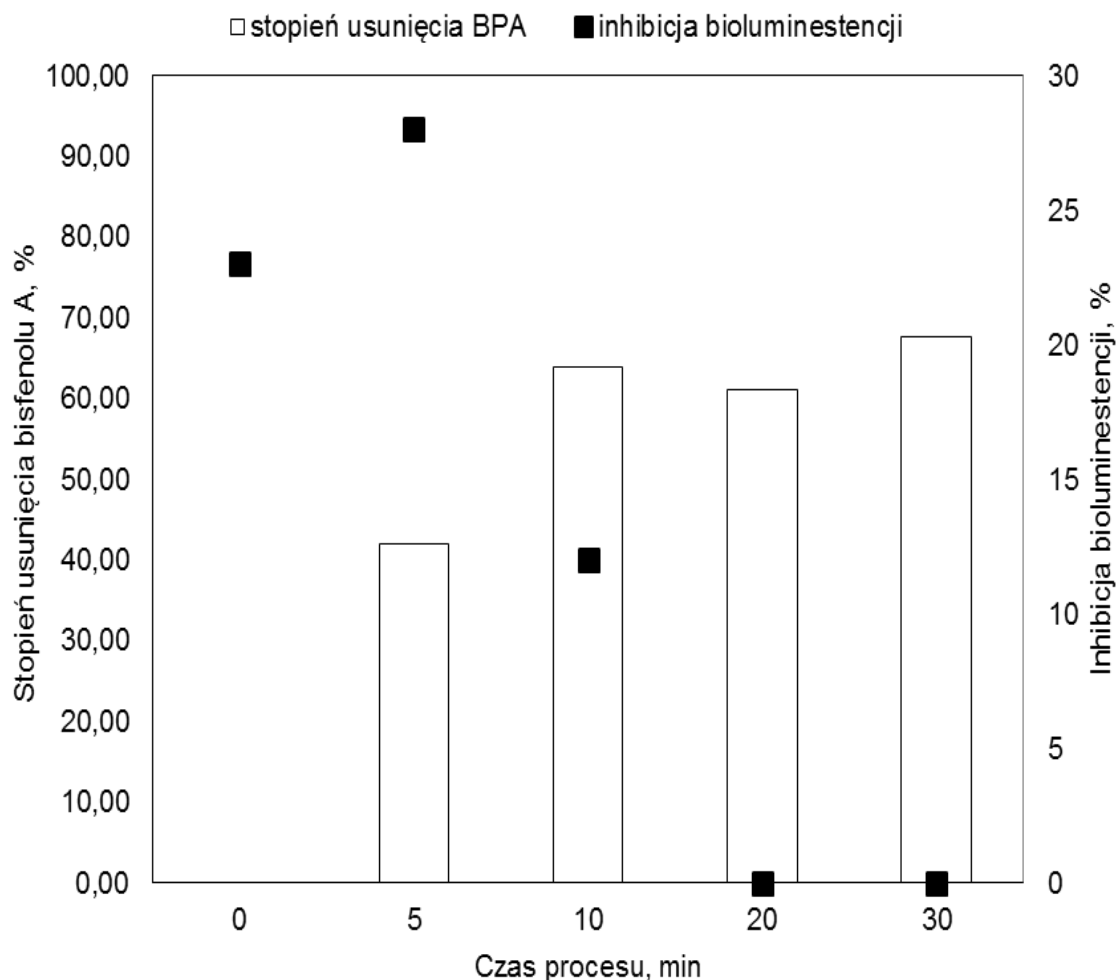
Otrzymane wyniki dowodzą, że szybkość reakcji rozkładu bisfenolu A wzrasta wraz z wzrostem dawki ozonu w procesie łącznym UV/O₃. Na podstawie danych literaturowych [29] wartości stałych szybkości reakcji ozonu z substancjami organicznymi zawierają się w przedziale od 0,1 dm³/mol·s do około 7·10⁵ dm³/mol·s. Uzyskane wyniki badań dla procesu łącznego UV/O₃ w ramach niniejszej pracy także mieszczą się w tym zakresie. Należy jednak podkreślić, że wartości stałych szybkości reakcji zależą od odczynu i składu fizykochemicznego roztworu oraz warunków prowadzenia procesu. Przykładowo Ning i in. w pracy [30] określili, że wartość stałej szybkości rozkładu nonylofenolu (związek ten wykorzystywany jest jako substrat do syntezy polietoksylantów środków powierzchniowo czynnych, olejów smarnych itp.[31]) w procesie ozonowania prowadzonym w roztworze o odczynie kwaśnym (pH=2) wynosiła 3,90·10⁴ dm³/mol·s, natomiast przy odczynie neutralnym (pH=7,3) wzrosła o 1 rząd wielkości do wartości 1,09·10⁵ dm³/mol·s. Z kolei w ramach prezentowanej pracy znacznie wyższą szybkość reakcji odnotowano dla odpływu rzeczywistego, który w porównaniu do odpływu modelowego różnił się charakterystyką fizykochemiczną, w tym przede wszystkim stężeniem wysokocząsteczkowych substancji organicznych określonym poprzez pomiar absorbancji w UV₂₅₄ (tabela 1). Zjawisko to zostało wytłumaczone we wcześniejszej części pracy. Na podstawie otrzymanych wyników badań można więc stwierdzić, że bisfenol A jest stosunkowo dobrze podatny na rozkład pod wpływem ozonu i promieniowania elektromagnetycznego, które zastosowano w układzie łącznym.

Skuteczność eliminacji wysokocząsteczkowych substancji organicznych określona poprzez pomiar absorbancji w UV_{254} również zależała od rodzaju oczyszczanego odpływu. Dla przykładu, dla dawki utleniacza $3 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3$ i czasu naświetlania 10 minut wartość tego parametru w procesie UV/O_3 wynosiła ok. 45% dla odpływu modelowego i 26% dla odpływu rzeczywistego. Wzrost skuteczność eliminacji wysokocząsteczkowych substancji organicznych obserwowano wraz ze wzrostem czasu naświetlania roztworu. Określono także, że skuteczność eliminacji wysokocząsteczkowych substancji organicznych była znacznie mniejsza niż obserwowana w przypadku małowcząsteczkowego bisfenolu A. Jest to zjawisko często obserwowane i wynika z różnicy w podatności na rozkład pomiędzy substancjami o różnych właściwościach fizykochemicznych.

3.4. Ocena efektu toksycznego wody w trakcie realizacji pojedynczego procesu fotolizy oraz procesu łącznego fotoliza-ozonowanie (dla r-ru wody zdejonizowanej)

Ocena skuteczności fotolizy oraz procesu łącznego fotoliza-ozonowanie pod kątem usuwania bisfenolu A, powinna się opierać zarówno na określeniu zmiany jego stężenia po procesach jak również wyznaczenia stopnia jego degradacji. Uwzględnienie stopnia degradacji związku jest bardzo ważne zwłaszcza w procesach utleniania, ponieważ często powstające podczas ich realizacji produkty uboczne mogą obniżyć końcowy efekt oczyszczania. W takich sytuacjach można mówić wyłącznie o obniżeniu stężenia macierzystego związku, a nie o jego eliminacji.

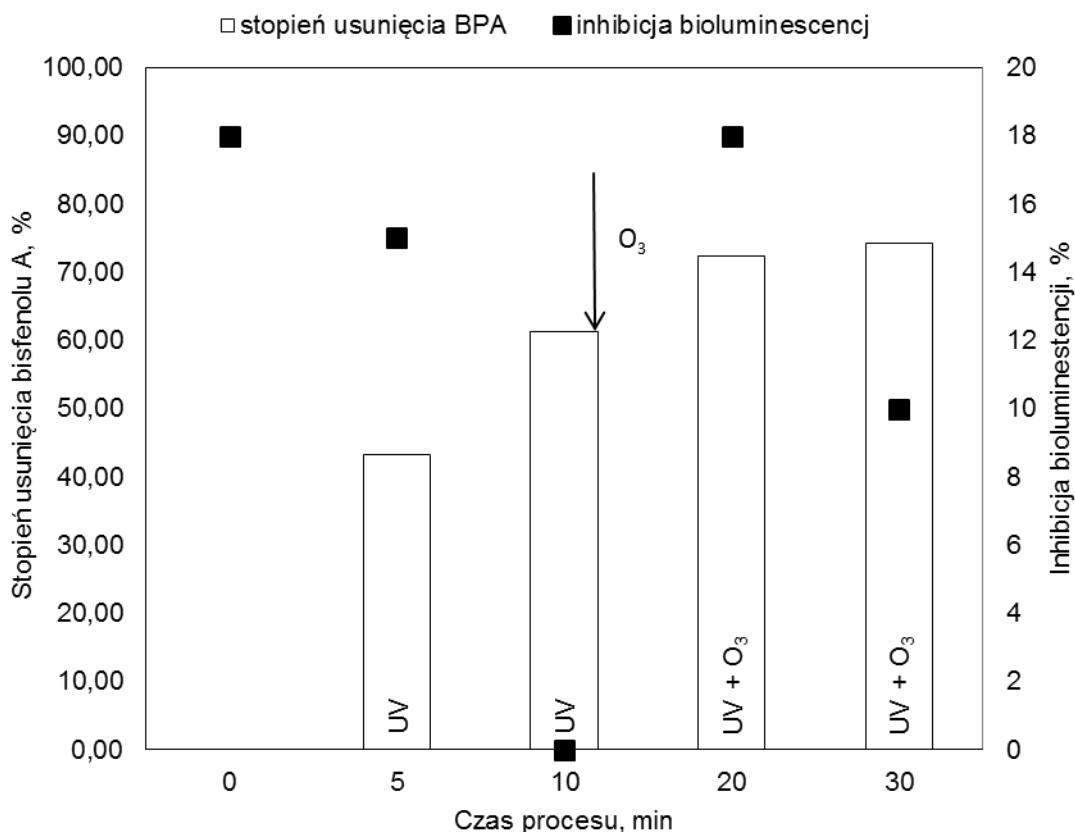
W procesie fotolizy, wraz z narastającym czasem naświetlania wody obniżało się stężenie bisfenolu A (rys. 11), co zostało określone za pomocą pomiarów chromatograficznych. Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Następnie, pomimo dalszego naświetlania wody stężenie ksenoestrogenu utrzymywało się na zbliżonym poziomie (około 60%). Jednak inną zależność można zaobserwować na podstawie pomiaru toksyczności wody. Procentowa wartość inhibicji bioluminescencji obniżała się podczas naświetlania wody. Po 20 minutach naświetlania nie zaobserwowano efektu toksycznego. Otrzymane wyniki badań świadczą o tym, że w wyniku fotolizy następuje kompletna degradacja bisfenolu A, której nie towarzyszy zjawisko powstawania toksycznych produktów ubocznych.



Rysunek 11. Zmiany stopnia usunięcia bisfenolu A oraz efektu toksycznego wody w trakcie procesu fotolizy

Źródło: Opracowanie własne

Podczas gdy w drugim realizowanym doświadczeniu (rys. 12), po początkowym czasie naświetlania (10 min) wprowadzono do reaktora ozon, stopień obniżenia zanieczyszczenia wzrósł do 75%. Wyniki te dowodzą, że proces ozonowania połączony z fotolizą pozwala osiągnąć wyższy stopień usunięcia bisfenolu A, niż obserwowany w przypadku prowadzenia pojedynczego procesu fotolizy (rys. 11). Zaskakujące są jednak wyniki przeprowadzonego podczas badania testu toksyczności. Po 10 minutach samego naświetlania zaobserwowano obniżenie wartości inhibicji bioluminescencji. Następnie po wprowadzeniu ozonu, odnotowano wzrost wartości tego parametru do poziomu 90%. Oznacza to, że podczas ozonowania powstają efekty uboczne powodujące wzrost efektu toksycznego wody.



Rysunek 12. Zmiany stopnia usunięcia bisfenolu A oraz efektu toksycznego wody w trakcie łącznego procesu fotoliza-ozonowania

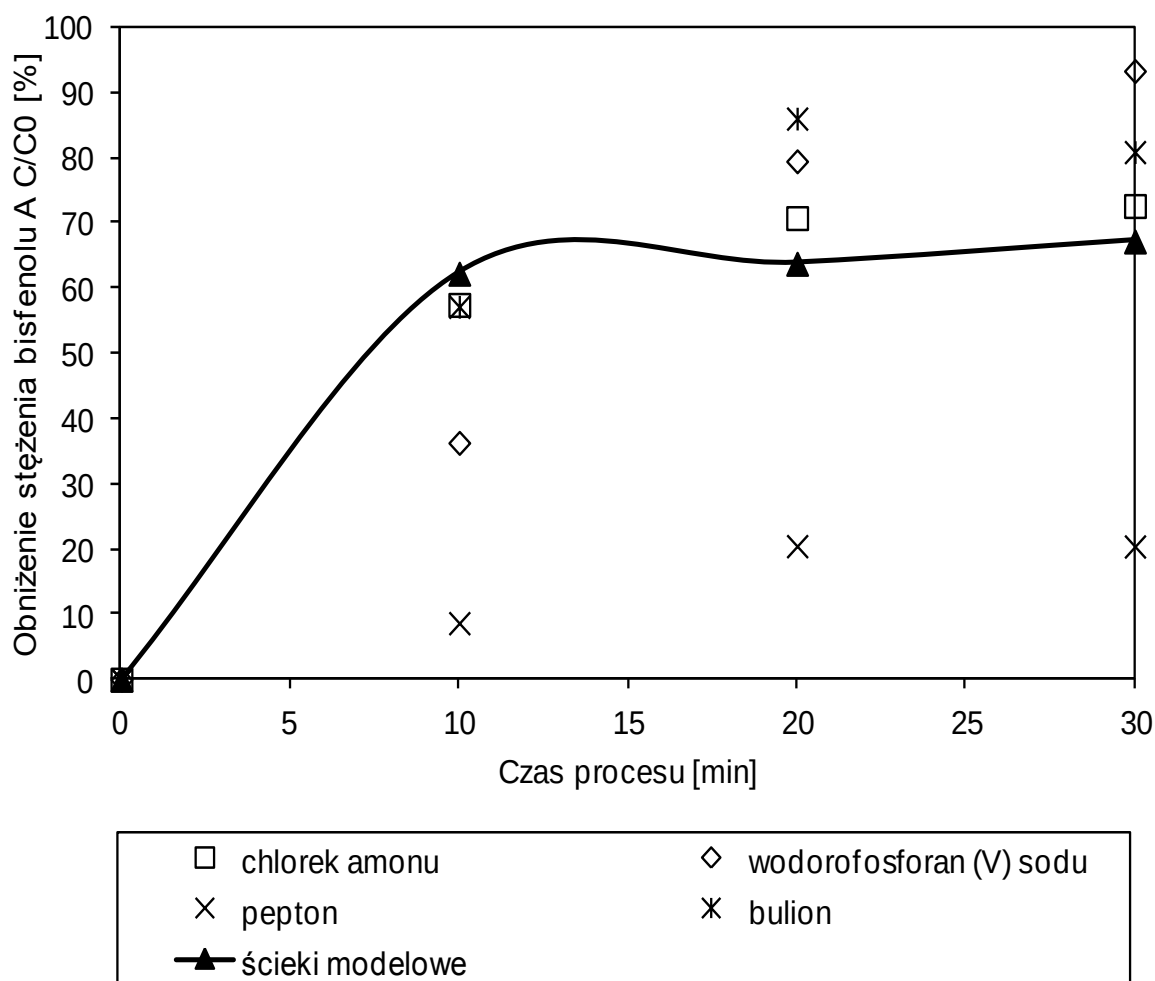
Źródło: Opracowanie własne

3.5. Identyfikacja substancji wspomagających lub hamujących proces UV/O₃

Na podstawie otrzymanych w poprzednim etapie badań wyników [przedstawione w podrozdziałach 3.2.2-3.2.3] wykazano wyższy stopień rozkładu bisfenolu A dla rzeczywistego odpływu ścieków w porównaniu do wody zdejonizowanej. Zaobserwowana większa efektywność procesu UV/O₃ wynikała prawdopodobnie z faktu, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu były obecne substancje chemiczne wykazujące podobne działanie do fotosensybilizatorów wspomagające procesy utleniania. W konsekwencji w kolejnym etapie badań przeprowadzono próbę identyfikacji substancji wspomagających lub hamujących proces utleniania bisfenolu A.

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 13) można zauważyć, że największy wpływ na obniżenie efektywności usuwania bisfenolu A w procesie łącznym fotoliza i ozonowania ma stężenie peptonu. Gdy dwukrotnie zmniejszono stężenie peptonu (0,5·C₀) stopień usunięcia bisfenolu A również się zmniejszył o ok. 50% w każdym punkcie czasowym. W przypadku bulionu oraz chorku amonu, w początkowym czasie naświetlania (od 0 do 20 minut) pomimo

dwukrotnego zmniejszenia stężenia wybranych składników nie zaobserwowano zmiany stopnia eliminacji bisfenolu A w procesie UV/O₃. W próbce zawierającej dwukrotnie mniejsze stężenie wodorofosforanu (V) sodu stopień usunięcia bisfenolu A wynosił ok 35% po 10 minutach trwania procesu. Natomiast po 20 minutach trwania procesu stopień usunięcia BPA dla wszystkich trzech substancji wzrósł, odpowiednio dla bulionu o ok. 20%, dla chlorku amonu o ok. 10%, a dla wodorofosforanu (V) sodu ponad 20%.



Rysunek 13. Wpływ zmiany stężenia ($0,5 \cdot C_0$) poszczególnych składników modelowego odpływu ścieków na obniżenie stężenia EDCs w łącznym procesie fotoliza i ozonowania modelowego odpływu ścieków

Źródło: Opracowanie własne

W oparciu o powyższe wyniki, można stwierdzić, że pepton wykazuje podobne działanie do fotosensybilizatorów. W celu wzmocnienia tej hipotezy przeprowadzono analizę wariancji dla próbek w każdym punkcie czasowym procesu UV/O₃, które zawierały następujące następujące stężenia peptonu: C_0 , $0,5 \cdot C_0$ oraz $0,25 \cdot C_0$. W tabeli 5 przedstawiono wyniki testu ANOVA.

Tabela 5 .Wyniki testu ANOVA

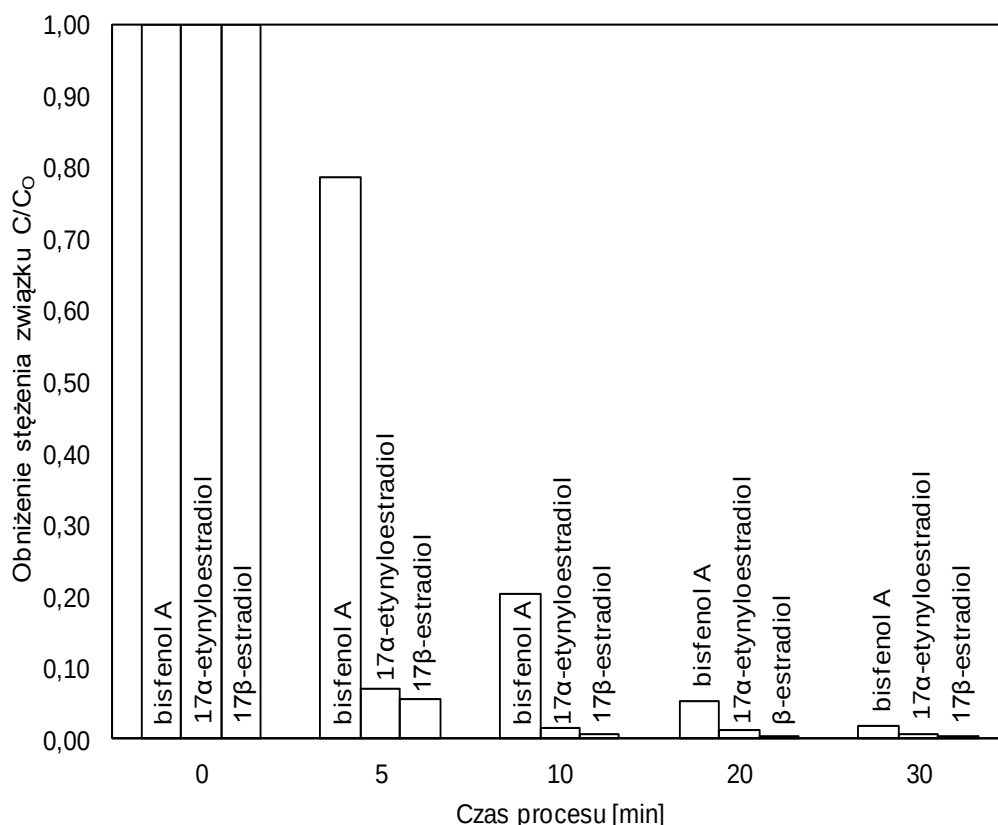
Parametr	Suma kwadratów odchyleń od średniej (SS)	Liczba stopni swobody (df)	Wariancja nieobciążana zmiennościami (MS)	Wartość statystyki F-Snedecora (F)	Prawdopodobieństwo (p)
among	4961,32	2	2480,66	13,78	0,0057
within	1080,39	6	180,06	-	-
total	6041,71	8	-	-	-

Źródło: Opracowanie własne

Statystyka testowa dla zebranych danych przyjmuje wartość: $F=13,78$. Dla prawdopodobieństwa przyjętego na poziomie $\alpha=0,05$ obliczona wartość statystyki testowej przekracza wartość krytyczną równą 10,92 (wartość tabelaryczna rozkładu F-Snedecora). Stąd wniosek, że stopień usunięcia bisfenolu A w procesie UV/O₃ różni się istotnie statystycznie w roztworach o różnym stężeniu peptonu.

3.6. Porównanie skuteczności rozkładu 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu oraz bisfenolu A w procesach UV i UV/O₃ w zależności od matrycy środowiskowych

W przypadku rzeczywistego odpływu ścieków (rys. 14), zauważono że wraz z wzrostem czasu naświetlania roztworu obniżało się stężenie 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu oraz bisfenolu A. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych estrogenów zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania. Już po 5 minutach trwania procesu stopień rozkładu 17 α -etynyloestradiolu wynosił ok. 93%, a 17 β -estradiolu 94%. Natomiast porównywalne obniżenie stężenia bisfenolu A nastąpiło dopiero po 20 minutowym czasie naświetlania. Zjawisko to może wynikać z różnej budowy strukturalnej oraz właściwości fizyko-chemicznych badanych związków, co bezpośrednio wpływa na ich stabilność, czy też reaktywność w roztworach wodnych [32]. Należy również pamiętać, że bisfenol A jest związkiem charakteryzującym się dużą trwałością w środowisku wodnym [22, 33-35].



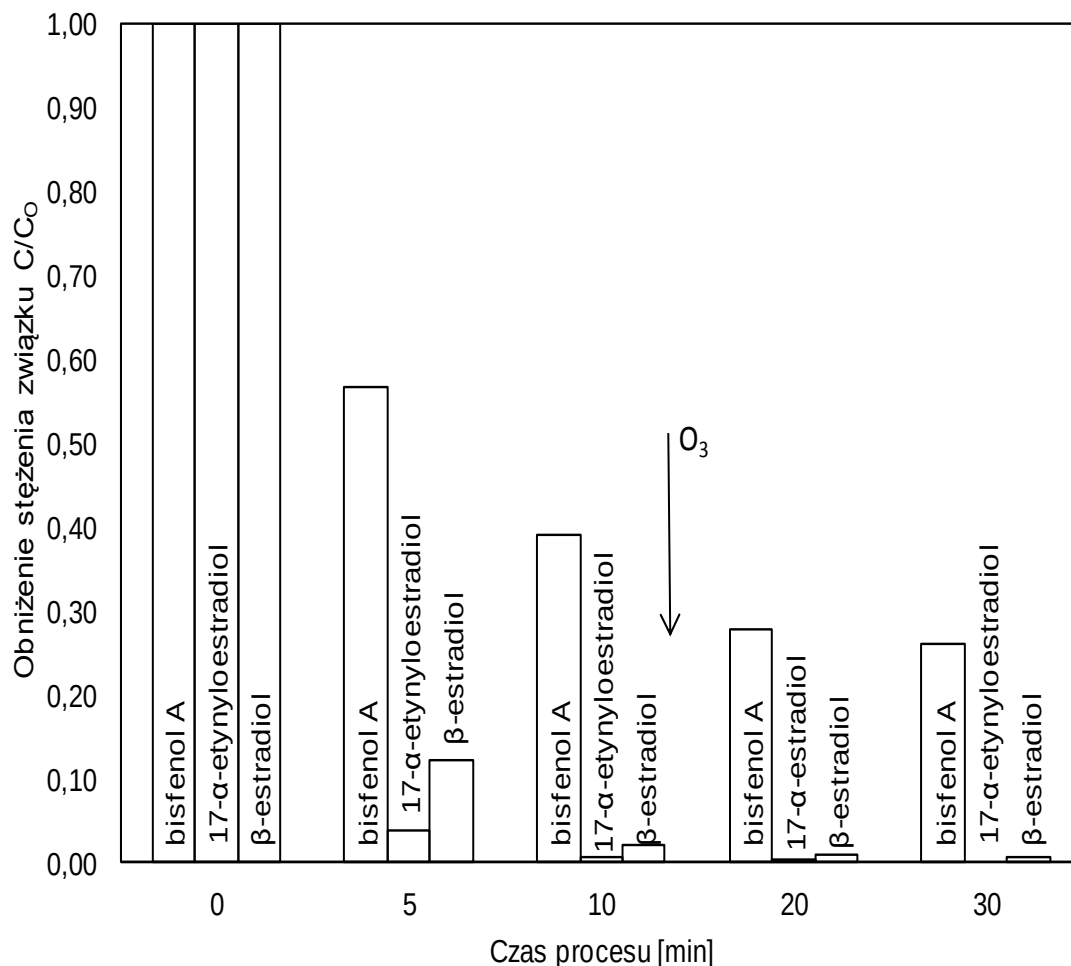
Rysunek. 14. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie fotolizy rzeczywistego odpływu ścieków

Źródło: Opracowanie własne

Skuteczność rozkładu estrogenów była porównywalna dla odpływu rzeczywistego jak i dla wody zdejonizowanej (wyniki tych badań nie zamieszczono w pracy). W przypadku bisfenolu A rozkład związku dla wody zdejonizowanej w porównaniu do odpływu rzeczywistego był niższy bez względu na zastosowany czas naświetlania. Wyjaśnienie tego zjawiska zamieszczono w dalszej części pracy.

W dalszym etapie eksperymentu wodę zdejonizowaną zawierającą badane związki poddano oczyszczaniu w łącznym procesie fotoliza i ozonowanie. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania oraz procesu łącznego naświetlania i ozonowania. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 15. Zaobserwowano, że stopień rozkładu zarówno 17β-estradiolu jak i 17α-etyloestradiolu po dodaniu do reaktora ozonu nie zwiększył się. Natomiast, w przypadku bisfenolu A po dołączeniu ozonowania stopień rozkładu związku wynosił ponad 75% (wzrost o ok. 20%). Następnie pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie. Wyniki uzyskane dla 17β-estradiolu i 17α-etyloestradiolu dowodzą, że efekt synergiczny działania

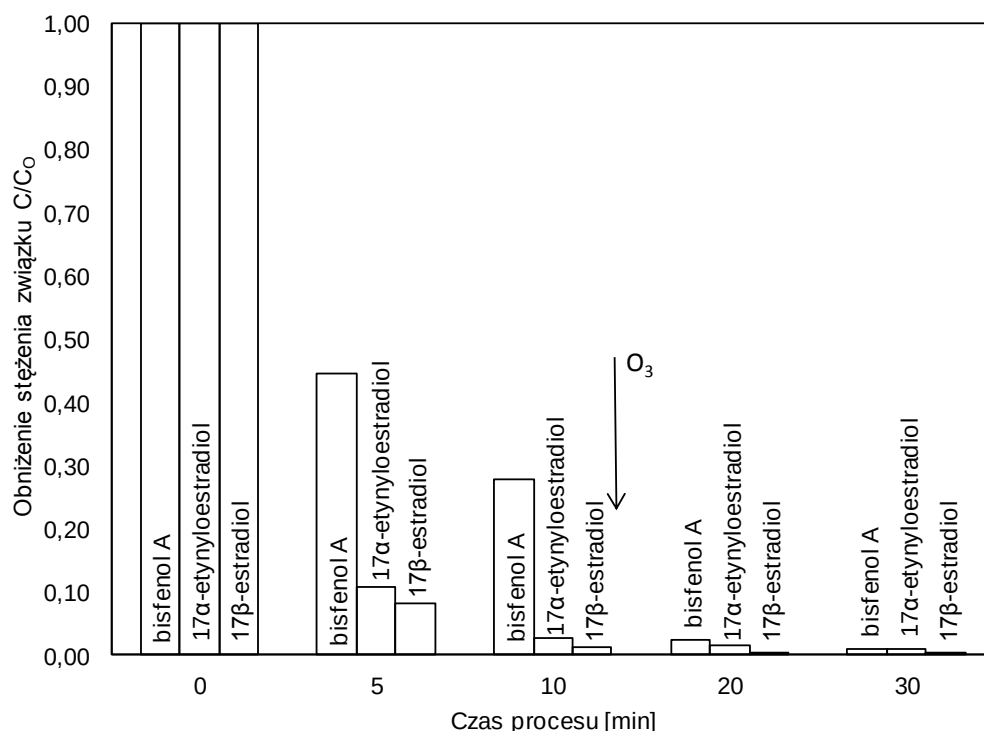
różnych procesów nie zawsze jest obserwowany. Należy jednak zaznaczyć, że skuteczność rozkładu estrogenów była już wysoka w pojedynczym procesie fotolizy. Jednak można było zakładać, że po dodaniu ozonu związki te zostaną całkowicie usunięte.



Rysunek 15. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w łącznym procesie fotoliza i ozonowania wody zdejonizowanej

Źródło: Opracowanie własne

W kolejnej części badań oczyszczaniu poddano rzeczywisty odpływ ścieków (rys. 16). Otrzymane wyniki dowodzą, że w przypadku 17β-estradiolu oraz 17α-etynyloestradiolu, również dla rzeczywistego odpływu ścieków nie zaobserwowano efektu synergicznego działania różnych procesów. Natomiast po wprowadzeniu ozonu do reaktora stężenie bisfenolu A obniżyło się do bardzo wysokiego poziomu ok. 98% (wzrost o ok. 40%).



Rysunek 16. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w łącznym procesie fotoliza i ozonowania rzeczywistego odpływu ścieków

Źródło: Opracowanie własne

Obserwowany wyższy stopień rozkładu bisfenolu A dla rzeczywistego odpływu ścieków w porównaniu do wody zdejonizowanej (rys. 15) prawdopodobnie wynikał z faktu, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu były obecne już wcześniej wspomniane substancje chemiczne wykazujące podobne działanie do fotosensybilizatorów.

3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących oceny wpływu warunków ozonowania na skuteczność eliminacji mikrozanieczyszczeń przeprowadzonych na przykładzie bisfenolu A określono, że obniżenie stężenia badanego związku wyraźnie uzależnione było od zastosowanej dawki ozonu, czasu reakcji oraz wartości pH oczyszczanej wody. Skuteczność usunięcia bisfenolu A wzrastała wraz ze wzrostem wartości powyżej wymienionych parametrów.

W kolejnym etapie badań dotyczących eliminacji mikrozanieczyszczeń, w tym bisfenolu A w procesach utleniania wykazano, że łączne wykorzystanie naświetlania i ozonowania jest korzystniejsze niż stosowanie tych procesów w układach pojedynczych. Rozkład bisfenolu A podczas oczyszczania odpływu rzeczywistego w układzie UV/O₃

przekraczał 90%. W przypadku pojedynczego procesu naświetlania w celu uzyskania wysokiej skuteczności rozkładu bisfenolu A niezbędne było zastosowanie długiego czasu naświetlania. Z kolei w procesie ozonowania obniżenie stężenia badanego związku wyraźnie zależało od zastosowanej dawki utleniacza. Efektywność eliminacji bisfenolu A w badanych procesach zależała również od składu fizykochemicznego oczyszczanego roztworu. Stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy w przypadku odpływu rzeczywistego (charakteryzującego się największym stężeniem zanieczyszczeń), niż określono dla roztworu wody zdejonizowanej i odpływu modelowego. Prawdopodobnie związane jest to z obecnością w odpływie rzeczywistym ścieków fotosensybilizatorów, które wspomagają proces rozkładu bisfenolu A. Wykonując badania z użyciem modelowego odpływu ścieków dowiedziono, że przykładem takiego fotosensybilizatora jest pepton.

W przypadku oceny eliminacji pozostałych badanych mikrozanieczyszczeń tj. 17 β -estradiolu oraz 17 α -etynyloestradiolu określono, że zarówno zastosowanie procesu UV jak i UV/O₃ umożliwiło osiągnięcie zbliżonych stopni rozkładu. Rozkład związków następował w bardzo krótkim czasie trwania obu procesów. W przypadku eliminacji estrogenów dodawanie ozonu do układu oczyszczania w odróżnieniu od bisfenolu A nie jest jednak konieczne. Estrogeny pomimo zastosowania złożonego procesu oczyszczania nie zostały kompletnie usunięte. Nie zaobserwowano także wyraźnych różnic pomiędzy oczyszczanymi roztworami (woda zdejonizowana, odpływ rzeczywisty).

Zastosowanie do opisu procesu łącznego UV/O₃ modelu kinetyki pierwszorzędowej umożliwiło wyznaczenie stałych szybkości reakcji rozkładu bisfenolu A. Wyznaczone wartości tego parametru wyraźnie zależały od zastosowanej dawki ozonu. Ponadto w pracy dowiedziono również, że wraz ze wzrostem stężenia BPA następuje wzrost efektu toksycznego wody.

Literatura

1. Hai F.I., Li X., Price W.E., L.D. Nghiem, *Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions*. Bioresource Technology 102, 2011, 10386-10390.
2. Tadkaew N., Hai F.I., McDonald J.A., Khan S.J., Nghiem L.D., *Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties*. Water Research. 45, 2011, 2439-2451.
3. Schumacher J., Gebicke W., Borgardts P., *Large scale application of the Fenton-reaction: Presentation of the FENTOX[®] - process and different practical realisations*. Programme end Executive Summaries of 6th IWA Specialist Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. 7-9 May 2012, Goslar, Germany.

4. Scheideler J., Wieland A., Ried A., *Development of a high efficient ozone AOP reactor with a limited bromate formation potential*. Programme and Executive Summaries of 6th IWA Specialist Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. 7-9 May 2012, Goslar, Germany.
5. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., *The chemistry of water treatment involving ozone hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science and Engineering, 9, 1987, 335-342.
6. Pera-Titus M., Garc'ia-Molina V., Baños M.A., Gimenez J., Esplugas S., *Degradation of chlorophenols by means of advance oxidation processes: a general review*. Environmental, 47, 2004, 219-256.
7. Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research, 36, 2002, 1034-1042.
8. Pereira V.J., Linden K.G., Weinberg H.S., *Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water*. Water Research, 41, 2007, 4413-4423.
9. Neamtu M., Frimmel F.H., *Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 245 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells*. Water Research, 47, 2006, 3745-3750.
10. Peng Z., Wu F., Deng F., *Photodegradation of bisphenol A in simulated Lake water containing alga, humic acid and ferric ions*. Environmental Pollution, 144, 2006, 840-846.
11. Aga S.D., *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and Water Treatment System*. CRC Press, Boca Raton, (2006) London, New York.
12. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A., *Ozonation of water and wastewater. A practical guide to understanding ozone and its application*. (2000) Wiley-VCH, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore, Toronto.
13. Pereira V.J., Galinha J., Crespo M.T., Crespo J.G., *Integration of nanofiltration, UV photolysis, and Advance oxidation Processes for the removal of hormones from surface water sources*. Separation and Purification Technology, 95, 2012, 89-96.
14. Parsons S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, 2005, London.
15. Konstantinou I.K., Albanis T.A., *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways*. Applied Catalysis B: Environmental, 42, 2003, 319-335.

16. Sakkas V.A., Calza P., Medana C., Villioti A.E., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T., *Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspension*. Environmental 77, 2007, 135-144.
17. Pengxiao L., Hanmin Z., Yujie F., Fenglin Y., Jianpeng Z., *Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advance oxidation process*. Chemical Engineering Journal, 240, 2014, 211-220.
18. Marugán J., Bru D., Pablos C., Catála M., *Comparative evaluation of acute toxicity by Vibrio fischeri and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials, 213-214, 2012, 117-122.
19. Trajkovska S., Mbaye M., Gaye Seye M.D., Aaron J., Chevreuil M., Blanchoud H., *Toxicological study of pesticides in air and precipitations of Paris by means of a bioluminescence method*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 394, 2009, 1099-1106.
20. Ku Y., Wang W., Shen Y.S., *Reaction behaviors of decomposition of monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O₃ processes*. Journal of Hazardous Materials B, 72, 2000, 25-37.
21. Biń A.K., *Ozon w środowisku wodnym*, [w:] Występowanie i właściwości ozonu. Polska Akademia Nauk, Łódź, 2005.
22. Perkowski J., Kos L., *Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania Ścieków*, [w:] Zastosowanie ozonu, Polska Akademia Nauk, Łódź, 2005.
23. Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N., *Removal of pharmaceutical during drinking water treatment*. Environmental Science and Technology, 36, 2001, 3855-3863.
24. Huber M., Canonica S., Park G.Y., von Gunten U., *Oxidation of pharmaceutical during ozonation and Advance oxidation Processes*. Environmental Science and Technology, 37, 2003, 1016-1024.
25. Beltran F., *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Lewis Publishers, A CRC Press, London, New York, Washington, 2005.
26. Lucas M.S., Peres J.A., Puma G.L., *Treatment of winery wastewater by ozone-based Advance oxidation Processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and processes economics*. Separation and Purification Technology 72, 2010, 235-241.
27. Colombo A., Cappelletti G., Ardizzone S., Biraghi I., Bianchi C., Meroni D., Pirola C., Spadavecchia F., *Bisphenol A endocrine disruptor complete degradation using TiO₂ photocatalysis with ozone*. Environmental Chemistry Letters, 10, 2012, 55-60.

28. Liu Z.H., Kanjo Y., Mizutani S., *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment- physical means biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review*. Science of the Total Environment, 407, 2009, 731-748.
29. von Gunten U, Review: *Ozonation of drinking water - part I: Oxidation kinetics and product formation*. Water Research, 37, 2003, 1443-1467.
30. Ning B., Grham N.J.D., Zhang Y., *Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone - part I: Direct reaction*. Chemosphere, 68, 2007, 1163-1172.
31. Russ A.S., Vinken R., Schuphan I., Schmidt B., *Synthesis of branched para-nonylophenol isomers: occurrence and quantification in two commercial mixtures*. Chemosphere, 60, 2005, 1624-1635.
32. Zhang Z, Feng Y, Liu Y, Sun Q, Gao P, Ren N. J., *Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17alpha-ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology*. Journal of Hazardous Materials, 181, 2010, 1127–1133.
33. Matejczyk M, Zalewski P., *Związki endokrynne aktywne i ich aktywność biologiczna*. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 290-291, 2011, 17-32.
34. Stuer-lauridsen F, Birkved M, Hansen LP, Holten Lützhøft H-C, Halling-Sørensen B., *Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use*. Chemosphere, 40, 2000, 783-793.
35. Toyama Y, Suzuki-Toyota F, Maekawa M, Ito C, Toshimori K., *Adverse effects of bisphenol A to spermiogenesis in mice and rats*, [w:] Archives of Histology and Cytology, 67 ,2004, 373-381.

mgr inż. Edyta Kudlek¹, inż. Anna Brożek, dr hab. inż. Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: ¹edyta.kudlek@polsl.pl

Fotodegradacja wybranych substancji farmaceutycznych w środowisku wodnym

Słowa kluczowe: *diklofenak, ibuprofen, fotoliza, fotokataliza, ścieki modelowe*

Streszczenie: Związki farmaceutyczne obok fenoli, niebiodegradowalnych związków chlorowcoorganicznych, pestycydów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i środków powierzchniowo czynnych zaliczane są do grupy ksenoestrogenów. Wśród farmaceutyków najpowszechniej identyfikowanych w środowisku wodnym wymienia się grupę niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Zaliczamy do nich między innymi diklofenak, ibuprofen, paracetamol oraz pochodne kwasu salicylowego, których stężenia środowiskowe sięgają kilkunastu ng/dm³. Stale rosnąca konsumpcja leków powoduje ciągle uwalnianie tych substancji oraz ich metabolitów do środowiska. Głównym źródłem leków w wodach powierzchniowych są nieodpowiednio doczyszczone ścieki komunalne oraz te pochodzące z przemysłu farmaceutycznego.

Układy technologiczne oczyszczania ścieków wykorzystujące głównie procesy biologicznego oczyszczania nie gwarantują efektywnego usunięcia mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych ze względu na ich polarną strukturę oraz słabą podatność na rozkład biochemiczny. Konieczne jest opracowanie i zastosowanie efektywnej metody doczyszczania ścieków przed odprowadzeniem ich do gleby lub środowiska wodnego. Zadowalające efekty usunięcia farmaceutyków osiągane są w zaawansowanych metodach utleniania, do których zaliczamy między innymi proces fotokatalizy. Jednak, w trakcie fotoutleniania związków farmaceutycznych istnieje niebezpieczeństwo powstania ubocznych produktów degradacji usuwanych zanieczyszczeń, które niejednokrotnie wykazują znacznie większe toksyczne oddziaływania na mikroorganizmy wodne w porównaniu do związku wyjściowego. Należy pamiętać o tym, że powstające produkty uboczne utleniania mogą obniżyć końcowy efekt oczyszczania. W tej sytuacji można mówić wyłącznie o obniżeniu stężenia macierzystego związku, a nie o jego degradacji. Dlatego konieczne jest prowadzenie badań w kierunku określenia odpowiednich parametrów prowadzenia procesów utleniania w celu zminimalizowania ryzyka powstania toksycznych metabolitów farmaceutyków.

W pracy przedstawiono porównanie skuteczność usuwania wybranych związków farmaceutycznych (ibuprofen i diklofenak) w procesie fotolizy i fotokatalizy modelowych ścieków bytowych. Proces fotokatalizy utleniania prowadzono porównawczo w obecności dwutlenku tytanu oraz tlenku cynku jako katalizatora. W zakresie badań określono wpływ dawki katalizatora oraz czasu prowadzenia procesu na stopień degradacji związków farmaceutycznych. Kontrolę analityczną przeprowadzonych procesów wykonano przy użyciu różnych metod instrumentalnych, w tym analizy GC-MS poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE oraz pomiaru absorpcji w UV i stężenia ogólnego węgla organicznego. Przeprowadzone badania wykazały, że proces

fotokatalizy skutecznie usuwa mikrozanieczyszczenia farmaceutyczne ze ścieków modelowych. Stopień usunięcia diklofenaku oraz ibuprofenu przekraczał odpowiednio 99 i 95%.

1. Wstęp

W drugiej połowie lat 90. XX wieku niemiecki badacz Thomas Ternes jako pierwszy potwierdził obecność w środowisku wodnym związków farmaceutycznych, między innymi niesteroidowych leków przeciwzapalnych [1]. Substancje te przedostają się do wód powierzchniowych głównie wraz z oczyszczonymi ściekami pochodzącymi z oczyszczalni komunalnych.

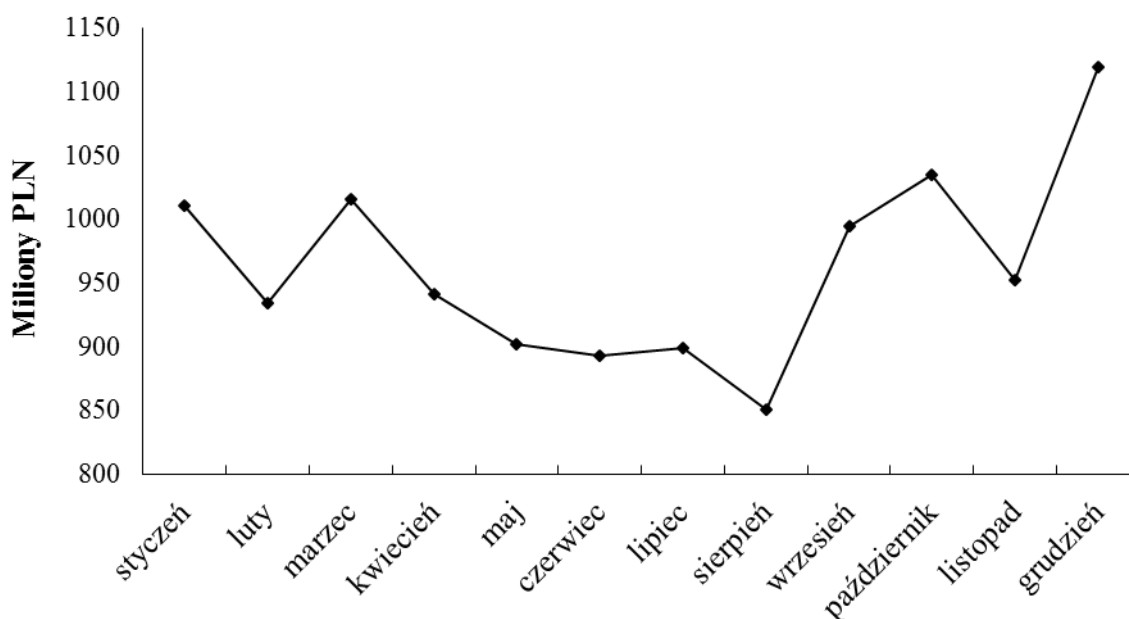
Ścieki zawierające substancje farmaceutyczne powstają między innymi w gospodarstwach domowych oraz szpitalach. Przeważającą ilość leków spożywanych przez ludzi stanowią te, które są dostępne bez recepty. Należą do nich głównie niesteroidowe leki przeciwzapalne (NZLP) reprezentowane przez ibuprofen i diklofenak. Organizm ludzki wydala farmaceutyki wraz z moczem lub kałem w formie niezmienionej lub nieznacznie przekształconej, gdyż związki farmaceutyczne nie ulegają całkowitemu metabolizmowi w organizmie lecz jedynie niewielkim transformacjom [2]. Powstałe ścieki trafiają do systemu kanalizacyjnego, a następnie na oczyszczalnię ścieków. Zarówno na dopływie jak i odpływie miejskich oczyszczalni w ściekach identyfikowane są farmaceutyki, które nie są całkowicie usuwane w ciągach technologicznych oczyszczalni opartych na procesach biologicznego oczyszczania [3]. Konieczne jest więc opracowanie i zastosowanie efektywnej metody doczyszczania ścieków przed odprowadzeniem ich do gleby lub środowiska wodnego.

Doczyszczanie ścieków pod kątem substancji aktywnych farmaceutycznie stanowi wyzwanie dla wielu badaczy ze względu na charakter tych związków, w tym ograniczoną skłonność do biodegradacji [4]. Wiele grup farmaceutyków oraz ich metabolitów jest słabo rozpuszczalnych w wodzie, dlatego mogą wbudować się w struktury osadu ściekowego [5]. Osady ściekowe często wykorzystywane są jako nawóz w gospodarstwach rolnych lub mogą służyć do rekultywacji gleb, a substancje farmaceutyczne w nich zawarte mogą wówczas stanowić poważne zagrożenie dla środowiska. Takie niebezpieczeństwo stwarzają również gospodarstwa domowe na obszarze nieskanalizowanym, ponieważ ludzie nieświadomi swoich działań w nieodpowiedni sposób eksploatują przydomowe szamba. Wiąże się to z przenikaniem substancji farmaceutycznych do gleb lub wód podziemnych, które mogą być wykorzystywane jako potencjalne źródło wody pitnej.

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLZP)

Niesteroidowe leki przeciwzapalne są substancjami chemicznymi, biologicznie aktywnymi, które są zdolne do modyfikacji procesów biochemicznych zachodzących w organizmie ludzkim [2]. Są zróżnicowane pod względem struktury chemicznej, a skuteczność ich działania zależy od budowy poszczególnych związków.

Niesteroidowe leki przeciwzapalne mają znaczenie w leczeniu wielu chorób, które wiążą się z bólem lub mają podłoże zapalne. Znaczna liczba leków należących do tej grupy farmaceutyków jest dostępna bez recepty, w tym również w wielu punktach handlowych nie związanych z farmacją, np. sklepy spożywcze, supermarkety lub stacje benzynowe, co utrudnia monitorowanie ich rzeczywistego zużycia [4]. Zarówno ibuprofen jak i diklofenak dostępne są pod różnymi postaciami, np. tabletek, maści lub żelu przeciwbólowego [6]. Zgodnie z raportem wykonanym przez PharmaExpert roczna sprzedaż leków dostępnych bez recepty, w tym niesteroidowych leków przeciwbólowych wyniosła 10432 mln złotych. Na wykresie (rys. 1) przedstawiono wartość sprzedaży tych specyfików w roku 2014.



Rysunek 1. Wartość sprzedaży leków dostępnych bez recepty

Źródło: Według <http://www.pharmaexpert.pl/raport-dla-mediow/1> [7]

Stężenia NLPZ w wodach powierzchniowych oraz w wodzie pitnej

Niesteroidowe leki przeciwzapalne występują w środowisku wodnym w stężeniach rzędu od kilkunastu ng/dm³ do kilku µg/dm³. W tabeli 1 zestawiono stężenia ibuprofenu i diklofenaku oznaczone w wodach powierzchniowych oraz w wodzie pitnej w wybranych krajach europejskich [2].

Tabela 1. Występowanie NLPZ w środowisku wodnym

Lek	Występowanie	Stężenie ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Państwo
Diklofenak	Wody powierzchniowe	0,3 – 0,5	Polska
	Wody powierzchniowe	0,001 – 0,033	Francja
	Wody powierzchniowe	0,15	Niemcy
	Woda pitna	< 0,0025	Francja
Ibuprofen	Wody powierzchniowe	0,05 – 0,1	Polska
	Wody powierzchniowe	< 0,0045	Francja
	Woda pitna	<0,0006	Francja
	Woda pitna	0,003	Niemcy

Źródło: [2]

W wodach powierzchniowych Polski ibuprofen występuje w znacznie większym stężeniu niż diklofenak. Z przedstawionych w tabeli danych wynika, że jest to najwyższe odnotowane stężenie w badanych wodach wśród wybranych krajów europejskich. W wodzie pitnej we Francji stężenie ibuprofenu i diklofenaku jest bardzo niskie, rzędu tysięcznych $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast w wodzie pitnej w Niemczech stężenie diklofenaku jest wyższe, niż w wodzie pitnej we Francji.

Metody doczyszczania ścieków

Doczyszczanie ścieków pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń realizowane jest najczęściej z użyciem następujących procesów [8]:

- filtracji powolnej na filtrach piaskowych,
- filtracji na granulowanym węglu aktywnym,
- filtracji membranowej z wykorzystaniem procesu nanofiltracji lub odwróconej osmozy,
- metod zaawansowanego utleniania (fotokatalizy, ozonowania),
- bioreaktorów membranowych.

Podczas wykorzystania zaawansowanych metod utleniania związków aktywnych farmaceutycznie istnieje niebezpieczeństwo powstania ubocznych produktów utleniania usuwanych zanieczyszczeń, które niejednokrotnie wykazują znacznie większe toksyczne oddziaływania na mikroorganizmy wodne w porównaniu do ich związku wyjściowego [9].

Dlatego konieczne jest zastosowanie układów zintegrowanych kojarzących proces utleniania fotokatalitycznego z innymi metodami doczyszczania ścieków [8].

Bioreaktory membranowe

Komunalne oczyszczalnie ścieków, w których zastosowano bioreaktory membranowe wyposażone w membrany do mikrofiltracji lub ultrafiltracji wykazały, że usunięcie śladowych ilości zanieczyszczeń organicznych jest porównywalne do wyników otrzymanych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [10]. Wynika z tego, że membrany mikrofiltracyjne i ultrafiltracyjne są zbyt otwarte, aby skutecznie usuwać mikrozanieczyszczenia nierozkładalne biologicznie. Jednak wydłużony wiek osadu oraz stosowany czas kontaktu w bioreaktorach membranowych wpływają na polepszenie degradacji biologicznej oraz na wzrost stopnia usunięcia farmaceutyków [8].

Efektywność usuwania zarówno ibuprofenu jak i diklofenaku w oczyszczalniach wyposażonych w bioreaktory membranowe jest znacznie wyższa niż efektywność usunięcia tych samych farmaceutyków w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [8]. Wyniki efektywności usunięcia zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Efektywność usunięcia farmaceutyków w oczyszczalni z bioreaktorem membranowym oraz wykorzystujący układ konwencjonalny

Farmaceutyk	Efektywność usunięcia w oczyszczalni z bioreaktorem membranowym, %	Efektywność usunięcia w konwencjonalnej oczyszczalni, %
Ibuprofen	99,8	82,5
Diklofenak	87,4	50,1

Zródło: [8]

Filtracja membranowa

Nanofiltracja i odwrócona osmoza należą do grupy procesów membranowych, w których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Procesy te wykorzystywane są do oczyszczania wód naturalnych oraz wód wykorzystywanych do produkcji wody do picia, a także mogą być stosowane do usuwania pozostałości po farmaceutykach ze ścieków [10].

W latach 2001-2004 w Niemczech przeprowadzono badania pilotażowe mające na celu zbadanie możliwości usuwania aktywnych związków farmaceutycznych w pilotażowej instalacji oczyszczania wody przeznaczonej do picia, opartej na procesie odwróconej osmozy.

Badania prowadzone były na wodzie pochodzącej z kanału Teltow. Pierwotnie instalacja była trójstopniowa o wydajności 10 000 dm³/h i obejmowała następujące procesy [8]:

- filtrację na filtrach szczelinowych,
- ultrafiltrację,
- odwróconą osmozę.

Tego typu instalacje mogą być stosowane w przypadku kłesk żywiołowych.

Membrany do nanofiltracji wykazują niską retencję w przypadku farmaceutyków o właściwościach polarnych, mniej lotnych oraz o mniejszej hydrofobowości, niż powierzchnia membrany. Retencja polarnych związków organicznych zależy od momentu dipolowego oraz odczynu roztworu. Badania wykazały, że ujemnie naładowane oraz zjonizowane związki farmaceutyczne, jak na przykład diklofenak mogą zostać usunięte w ponad 90% dzięki elektrostatycznemu odpychaniu niezależnie od innych właściwości fizykochemicznych ich charakteryzujących. Obojętny elektrostatyczny ibuprofen wykazuje niższą retencję [8], ponieważ ulega znacznej absorpcji na membranie dzięki własnością hydrofobowym.

Metody zaawansowanego utleniania

Metody zaawansowanego utleniania (AOP – z j. ang. *Advanced Oxidation Processes*) znajdują coraz częstsze zastosowanie do doczyszczania ścieków ze związków o niewielkiej podatności na biodegradację. Cechą wyróżniającą te procesy jest czynnik utleniający, którym jest wysoko reaktywny rodnik hydroksylowy (OH[•]) [9]. Czynniki utleniające posiadają wysoki potencjał utleniająco-redukcyjny, dzięki czemu są one zdolne do utlenienia substancji organicznych.

Do procesów zaawansowanego utleniania zalicza się między innymi: fotolizę, utlenianie fotokatalityczne, utlenianie ozonem oraz utlenianie odczynnikami Fentona [11]. Metody zaawansowanego utleniania stają się alternatywą dla konwencjonalnych sposobów doczyszczania ścieków.

Proces fotolizy

Proces fotolizy polega na rozszczepieniu wiązań kowalencyjnych w cząsteczce chemicznej na skutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, np. światła o określonej długości fali, przez tę cząsteczkę [12]. Proces ten stosowany jest do wytwarzania oraz wykrywania rodników w związkach organicznych.

Obecnie proces ten stosowany jest głównie w przypadku dezynfekcji wody przeznaczonej do spożycia, ponieważ zminimalizowane jest ryzyko powstawania toksycznych produktów ubocznych procesu utleniania w stosunku do powszechnie stosowanego chlorowania wody [13]. Metoda ta jednak nie zabezpiecza sieci wodociągowej przed wtórnym skażeniem.

Proces fotokatalitycznego utleniania

Jedną z metod, stosowaną do uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków jest fotokataliza, która umożliwia trwałe usuwanie toksycznych zanieczyszczeń występujących w środowisku wodnym bez konieczności stosowania środków chemicznych. Wiąże się to z ograniczeniem ilości powstających odpadów. Proces fotokatalitycznego utleniania mikrozanieczyszczeń przebiega przy udziale promieniowania UV lub światła słonecznego w obecności fotokatalizatorów (półprzewodników) dobrze absorbujących światło oraz biorących udział w przekształceniach związków chemicznych obecnych w naświetlanej mieszaninie [4, 14].

Pojęcie fotokataliza oznacza przyspieszenie lub zainicjowanie reakcji chemicznej pod wpływem światła. Proces ten prawdopodobnie jest wolnorodnikowy i polega na wytwarzaniu wysoce reaktywnych, ale mało selektywnych rodników hydroksylowych ($\text{OH}^\bullet$), które należą do jednych z najsilniejszych utleniaczy [15].

W wyniku naświetlania promieniowaniem o odpowiedniej długości fali dochodzi do powstania na powierzchni fotokatalizatora wolnych elektronów oraz dziur elektronowych, które są w stanie reagować z wodą lub z tlenem tworząc rodniki hydroksylowe [16].

Powstałe rodniki hydroksylowe mogą doprowadzić do rozkładu prawie wszystkich substancji organicznych, z powstaniem lepiej degradowalnych produktów przejściowych lub mogą doprowadzić do całkowitej mineralizacji substancji [4].

Efektywność procesu fotokatalizy zależy od następujących czynników [17]:

- dawki i rodzaju katalizatora,
- czasu naświetlania,
- temperatury reakcji,
- natężenia promieniowania,
- ilości dostarczonego tlenu,
- odczynu roztworu,
- długości fali promieniowania,

- stężenia zanieczyszczeń.

W procesach fotokatalizy zazwyczaj wykorzystuje się tlenki metali o właściwościach półprzewodnikowych, którymi są między innymi [18]:

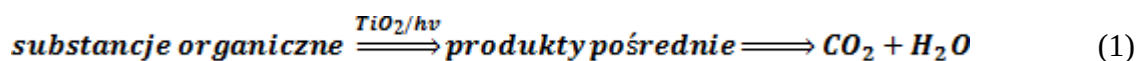
- dwutlenek tytanu (TiO_2),
- tlenek cynku (ZnO),
- dwutlenek cyny (SnO_2).

Dwutlenek tytanu

Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest dwutlenek tytanu (TiO_2) niemieckiej firmy Degussa o symbolu handlowym P25 w postaci sproszkowanej. Dwutlenek tytanu jest ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie. Absorbuje on promieniowanie UV oraz znajduje zastosowanie jako warstwa chroniąca przed degradacją promieniami UV. Niektóre postacie dwutlenku tytanu pod wpływem światła UV katalizują degradację organicznych związków zanieczyszczających takich jak: glony, farmaceutyki, formaldehydy lub związki NO_x [18]. Może on być stosowany na wszystkich rodzajach powierzchni, które muszą być chronione filtrem UV.

Jego zaletą jest odporność chemiczna w tym na zmiany pH środowiska. Umożliwia prowadzenie procesu fotokatalizy w łagodnych warunkach (ciśnienie i temperatura). Charakteryzuje się dużą aktywnością oraz stabilnością fotochemiczną i obojętnością biologiczną [4]. Natomiast wadą dwutlenku tytanu jako fotokatalizatora jest trudność oddzielenia go od wody po procesie oczyszczania. Dlatego konieczne staje się zastosowanie procesu filtracji po procesie fotokatalizy, w którym katalizator stosowany jest w formie zawiesiny w roztworze. Szerokie zastosowanie w procesach separacji katalizatorów mają procesy filtracji membranowej. Membrana stanowi barierę dla cząstek fotokatalizatora, co umożliwia jego odzysk w niezmienionej formie z cyklu katalitycznego oraz zawrócenie go ponowne do reaktora [14].

Reakcja fotokatalizy ma miejsce na powierzchni cząsteczki dwutlenku tytanu aktywowanej fotonami, gdzie substancje organiczne w fazie ciekłej są degradowane do odpowiednich produktów pośrednich, a następnie są mineralizowane do dwutlenku węgla (CO_2) i wody (H_2O), przy odpowiednim czasie napromieniowania. Powyższą tezę obrazuje równanie nr 1 [17]:



Powyższa reakcja może zostać podzielona na pięć niezależnych etapów [17]:

1. Dyfuzja organicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej do powierzchni TiO_2 – zewnętrzny transport masy.
2. Dyfuzja substratów między lub wewnątrz cząstek do aktywnej powierzchni katalizatora – wewnętrzny transport masy.
3. Adsorpcja organicznych zanieczyszczeń na powierzchni TiO_2 aktywowanej fotonami.
4. Reakcja fotokatalizy fazy zaadsorbowanej na powierzchni TiO_2 .
5. Desorpcja produktów pośrednich z powierzchni TiO_2 oraz przeniesienie produktów pośrednich z powierzchni międzyfazowej do fazy ciekłej.

Tlenek cynku

W procesie fotokatalizy stosowany jest również tlenek cynku (ZnO). Na obecnym etapie badań środowiskowych wykorzystywania procesu fotokatalizy jest on bardzo rzadko używany. Wykazano jednak, że tlenek cynku stosowany jako fotokatalizator ma następujące właściwości [19]:

- samooczyszczające;
- superhydrofilowe;
- bakteriobójcze;
- antystatyczne;
- oczyszczające powietrze;
- pochłaniające promieniowanie UV.

Poza tym tlenek cynku charakteryzuje się również zaletami takimi jak [19]:

- stabilność chemiczna;
- aktywność biologiczna;
- nietoksyczność.

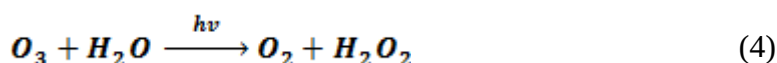
W trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy w obecności ZnO istnieje niebezpieczeństwo generowania toksycznych produktów rozkładu samego katalizatora pogarszających znacznie jakość oczyszczanej wody [20].

Ozonowanie

W wielu krajach ozon często jest wykorzystywany do doczyszczania i dezynfekcji wodny pitnej. Można go również stosować do utlenienia zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych. Zaletą stosowania ozonu jest jego korzystny wpływ na środowisko. Reakcje utleniania zapoczątkowane przez ozon w roztworach wodnych to najczęściej reakcje

złożone. Ozon może bezpośrednio reagować ze związkami organicznymi lub poprzez rodniki hydroksylowe ($\text{OH}^\bullet$). Obecność substancji rozpuszczonych ma wpływ na sposób utleniania, a tym samym na otrzymywane produkty końcowe. Jednak większość reakcji zachodzi pomiędzy substancją organiczną a rodnikami hydroksylowymi ($\text{OH}^\bullet$) [21].

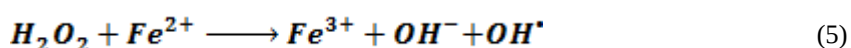
Ozon absorbując światło w roztworze wodnym przyczynia się do wytworzenia nadtlenu wodoru zgodnie z reakcjami nr 2-3:



Tak powstały nadtlenek wodoru może ulegać fotolizie lub rozkładowi poprzez reakcję z cząsteczką ozonu [16].

Reakcja Fentona

W drugiej połowie XIX wieku brytyjski chemik J.H. Fenton odkrył nioselektywne właściwości utleniające mieszaniny $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, tzw. odczynnik Fentona [16]. Mieszanina ta jest w stanie utlenić wiele substancji organicznych. Właściwości utleniające tego odczynnika polegają na powstawaniu rodników hydroksylowych poprzez katalityczny rozkład nadtlenu wodoru w roztworze kwaśnym [21].



W wyniku powyższej reakcji Fentona powstaje jon żelazowy, jon hydroksylowy oraz rodnik hydroksylowy.

Efekt utleniający odczynnika Fentona zależy od [21]:

- pH roztworu,
- stosunku stężeń Fe^{2+} i H_2O_2 ,
- temperatury,
- początkowego stężenia jonów żelaza,
- ilości nadtlenu wodoru w stosunku do ładunku zanieczyszczeń.

Główną zaletą procesu Fentona, w porównaniu z innymi metodami oczyszczania ścieków, jest brak pozostałości H_2O_2 w układzie poreakcyjnym oraz katalityczne ilości Fe^{2+} stosowane w reakcji. Poza tym reakcję Fentona prowadzi się w temperaturze otoczenia lub trochę wyższej wykorzystując do ogrzania mieszaniny ciepło reakcji. Jest to bardzo ważna

zaleta tego procesu, gdyż proces ten nie wymaga instalowania wymiennika ciepła w reaktorze, a energia jest wykorzystywana na mieszanie i dozowanie reagentów.

W dalszej części pracy przedstawiono badania własne dotyczące utleniania wybranych związków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych – diklofenak i ibuprofen w procesie fotolizy i fotokatalizy w obecności TiO_2 lub ZnO jako katalizatora procesu.

2. Metodyka badań

2.1. Aparatura, materiały, odczynniki

W badaniach zastosowano niesteroidowe leki przeciwzapalne i przeciwbólne w postaci soli diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU), które pochodziły z firmy Sigma – Aldrich. W procesie fotokatalizy przebadano dwa katalizatory:

- dwutlenek tytanu (TiO_2) firmy Degussa o symbolu handlowym P25 w postaci sproszkowanej,
- tlenek cynku ZnO firmy Sigma – Aldrich.

Proces fotoutleniania prowadzono w porcjowym laboratoryjnym reaktorze firmy Heraeus wyposażonym w średniociśnieniową lampę zanurzeniową UV o mocy 150 W. Lampa została wprowadzona do wnętrza reaktora o pojemności roboczej 700 cm^3 . Lampa była chłodzona wodą wodociągową przepływającą przez podwójne ścianki osłony tej lampy, co umożliwiało prowadzenie procesu w stałej temperaturze pokojowej ok. $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Zbiornik reaktora wraz z naświetlaną wodą napowietrzany był przy pomocy pompki, której wydajność wynosiła $0,25 \text{ m}^3/\text{h}$.

Po procesie fotokatalizy katalizator oddzielano z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu filtrów z włókien szklanych firmy Millipore, pracujących z pompą próżniową firmy AGA Labor.

Badane próbki

Badania przeprowadzono na roztworze modelowych ścieków syntetycznych, w których skład wchodziły zarówno substancje organiczne jak i nieorganiczne. Szczegóły skład przygotowanego roztworu zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Podstawowy skład ścieków syntetycznych

Rodzaj substancji	Związek	Ilość, g/dm ³
Substancje organiczne	Bulion suchy odżywczy	0,152
	Pepton kazeinowy	0,226
Substancje nieorganiczne	NH ₄ Cl	0,020
	NaCl	0,007
	CaCl ₂ x 6 H ₂ O	0,0075
	MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0,002
	K ₂ HPO ₄	0,040
	KH ₂ PO ₄	0,016

Źródło: Opracowanie własne

Otrzymane ścieki modelowe zostały rozcieńczone wodą wodociągową w proporcji 1:100, tak aby powstały roztwór odzwierciedlał skład oraz parametry fizykochemiczne ścieków po biologicznym procesie oczyszczania.

Odczyn przygotowanych ścieków rozcieńczonych mieścił się w granicach najwyższej dopuszczalnej wartości pH określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 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) [22]. Według przytoczonego Rozporządzenia wartość ta powinna mieścić się w przedziale od 6,5 do 9.

Stężenie badanych farmaceutyków w modelowych ściekach syntetycznych wynosiło 1 mg/dm³.

Proces fotoutlenienia prowadzono w różnych odstępach czasowych, tj. 5, 10, 15, 30, 45, 60 minut. W procesie fotokatalizy do modelowych ścieków syntetycznych wprowadzono różne dawki katalizatorów TiO₂ i ZnO, a mianowicie 50 mg/dm³ i 100 mg/dm³. Czas kontaktu katalizatora z mieszaniną wodną przed rozpoczęciem procesu iradiacji ustalono na 15 min.

Oznaczanie badanych związków farmaceutycznych

Oznaczenie leków, w badanych próbkach, wykonano przed i po procesie fotolizy oraz fotokatalizy, po wcześniejszym oddzieleniu cząstek katalizatora i wydzieleniu badanych farmaceutyków. W tym celu zastosowano analizę jakościowo-ilościową badanego

farmaceutyku techniką chromatografii gazowej GC-MS.

Dla pobranych próbek wykonano również pomiar pH, absorbancji przy długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ oraz pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego (TOC), węgla nieorganicznego (IC) oraz węgla całkowitego (TC).

Oznaczenie badanych farmaceutyków metodą chromatografii gazowej GC – MS

W celu wykonania oznaczenia chromatograficznego GC-MS z badanych próbek wody wydzielono badane substancje farmaceutyczne przy użyciu procesu ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnkach SpelcleanTM ENVI-8 o objętości 6 cm^3 i $1,0 \text{ g}$ fazy, którą stanowiło złożo oktylosilanowe (C_8). Przed procesem ekstrakcji złożo oktylosilanowe przemywano 5 cm^3 metanolu oraz kondycjonowano wodą zdejonizowaną o $\text{pH} = 7$. Kolejnym krokiem było podawanie na kolumnkę ekstrakcyjną 20 cm^3 modelowych ścieków syntetycznych wraz z badanymi farmaceutykami pozostałymi po procesie fotokatalizy. Po zakończonej ekstrakcji złożo oktylosilanowe osuszano przez 5 minut pod próżnią. Ekstrakt eluowano 3 cm^3 metanolu i poddano wysuszeniu w strumieniu azotu. Ekstrakty uzyskane po wysuszeniu poddawano upochodnieniu czynnikiem siliującym – MSTFA w ilości $10 \mu\text{l}$. Po 35 min czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymane pochodne trimetylosililowe (TMS) badanych farmaceutyków analizowano chromatograficznie. Szczegóły metody podano w [23].

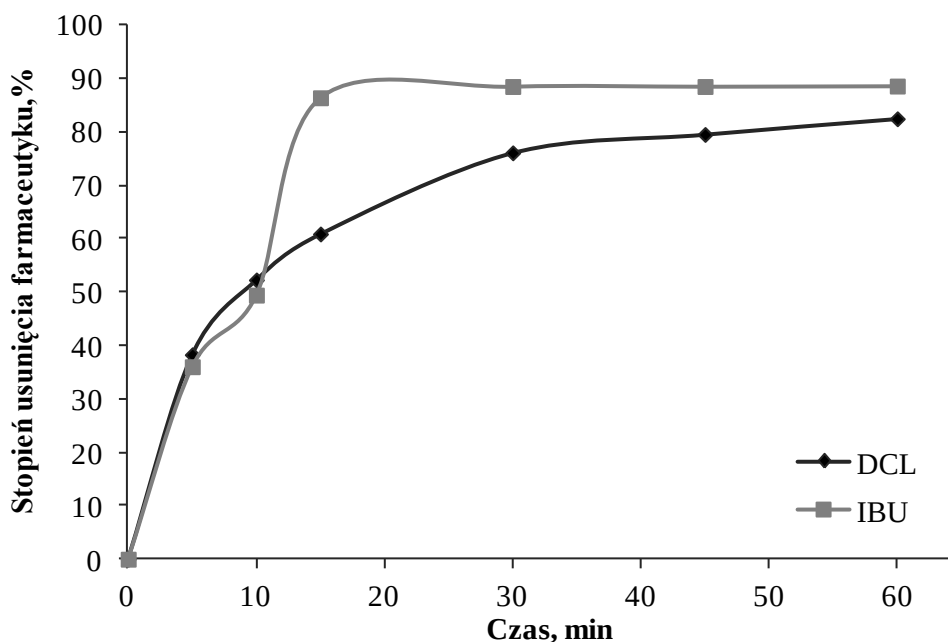
Oznaczenia przeprowadzano w wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym. Do oznaczenia wybrano kolumnkę SLBTM-5 ms firmy Supelco o wymiarach: $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$. Piec zaprogramowano w zakresie temperatur od 80°C do 300°C . Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: injektor - 230°C , pułapka jonowa - 180°C , źródła jonów - 290°C . Fazę nośną stanowił hel o przepływie $1,1 \text{ ml/min}$. Nastrzyki próbki o objętości $1 \mu\text{l}$ wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności $10 \mu\text{l}$ firmy Hamilton.

3. Wyniki i dyskusja badań

Proces fotolitycznego utleniania

W pierwszym etapie badań oceniono efektywność usuwania badanych związków farmaceutycznych w procesie fotolizy. Roztwór ścieków modelowych naświetlano średniociśnieniową lampą UV o mocy 150 W . W pobranych próbkach oznaczono absorbancję, pH, stężenie ogólnego węgla organicznego, węgla nieorganicznego, całkowitego węgla oraz

chromatograficznie oceniono stężenie DCL i IBU. Uzyskane stopnie usunięcia farmaceutyków przedstawiono na rysunku 1.

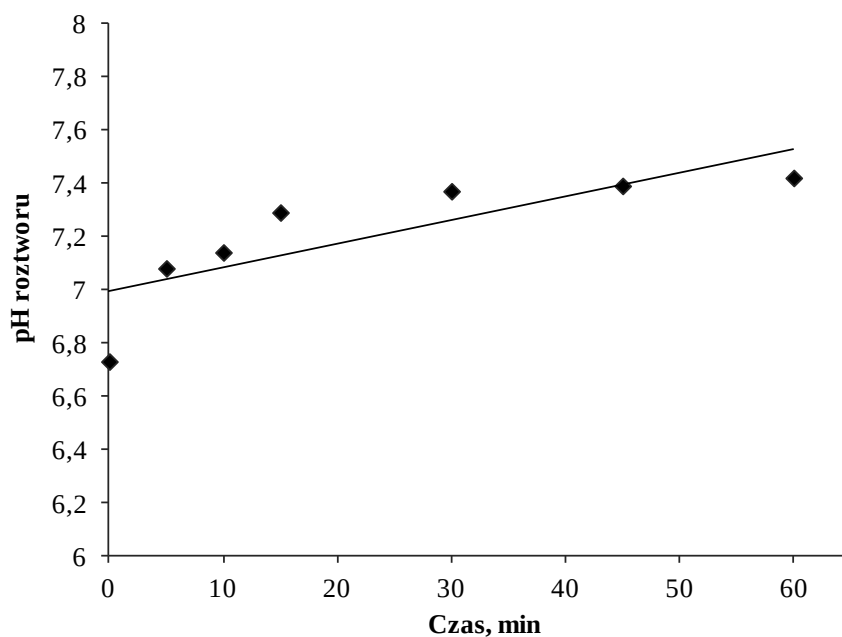


Rysunek 2. Wykres stopnia usunięcia DCL i IBU w procesie fotolizy

Źródło: Opracowanie własne

Stwierdzono, że po 10 minutach radiacji promieniami UV stopień usunięcia obu niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych obniżył się o 50%. Dalsze prowadzenie procesu spowodowało ponad 88% usunięcie IBU (po 30 min naświetlania) oraz ponad 82% usunięcie DCL (60 min naświetlania). Uzyskane wyniki różnią się od stopniu usunięcia związków farmaceutycznych z wód modelowych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej, których usunięcie w tych samych warunkach prowadzenie procesu fotolizy dla DCL nie przekraczało 63%, a dla IBU 30% [20]. Wysokocząsteczkowe związki organiczne obecne w badanym roztworze modelowych pełniły rolę katalizatorów procesu utleniania farmaceutyków. Nie wykluczone jest również, że wystąpiło zjawiska sorpcji małowcząsteczkowych związków farmaceutycznych na powierzchni wysokocząsteczkowych substancji organicznych.

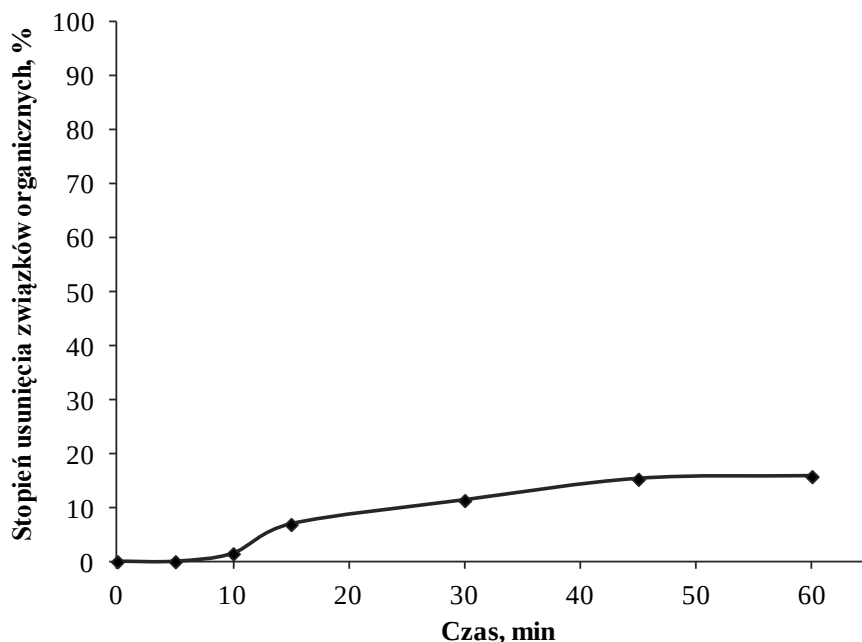
W trakcie prowadzenia procesu odnotowano wzrost wartości pH (rys. 2). Świadczy to o rozkładzie badanych farmaceutyków, które występują w postaci soli sodowych oraz pozostałych związków wchodzących w skład roztworu ścieków modelowych. W przypadku procesu fotodegradacji związków farmaceutycznych dochodzi do oderwania się od cząsteczek związków grupy (OH⁻), która jest odpowiedzialna za wzrost odczynu oczyszczanego roztworu.



Rysunek 2. Zmiany wartości pH w trakcie procesu fotolizy

Źródło: Opracowanie własne

Rozkład wysokocząsteczkowych związków organicznych i badanych mikrozanieczyszczeń potwierdzony został również przez pomiar absorbancji (rys. 3) oraz stężenia ogólnego węgla organicznego TOC (rys. 4).

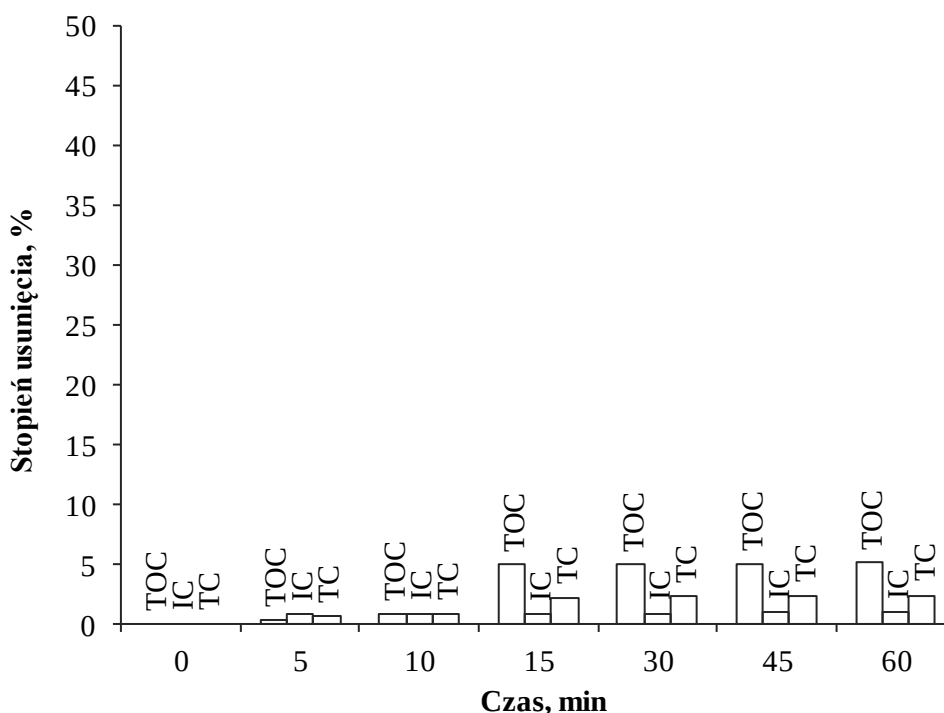


Rysunek 3. Stopień usunięcia związków organicznych w procesie fotolizy

Źródło: Opracowanie własne

Po 5 min prowadzenia procesu fotolizy zaobserwowano stopniowy wzrost stopnia obniżenia stężenia związków organicznych wyrażony przez pomiar absorbancji (rys. 3).

Związki te ulegają procesowi mineralizacji. Dla czasu 60 minutowego naświetlania, po którym zakończono proces fotolizy uzyskano ponad 15% stopień usunięcia związków organicznych. Zbliżone wyniki odnotowano w trakcie pomiaru stężenia TOC. Po zakończeniu procesu uzyskano ponad 5% obniżenie stężenia TOC (rys. 4).



Rysunek 4. Zmiany stężenia TOC, IC oraz TC w procesie fotolizy

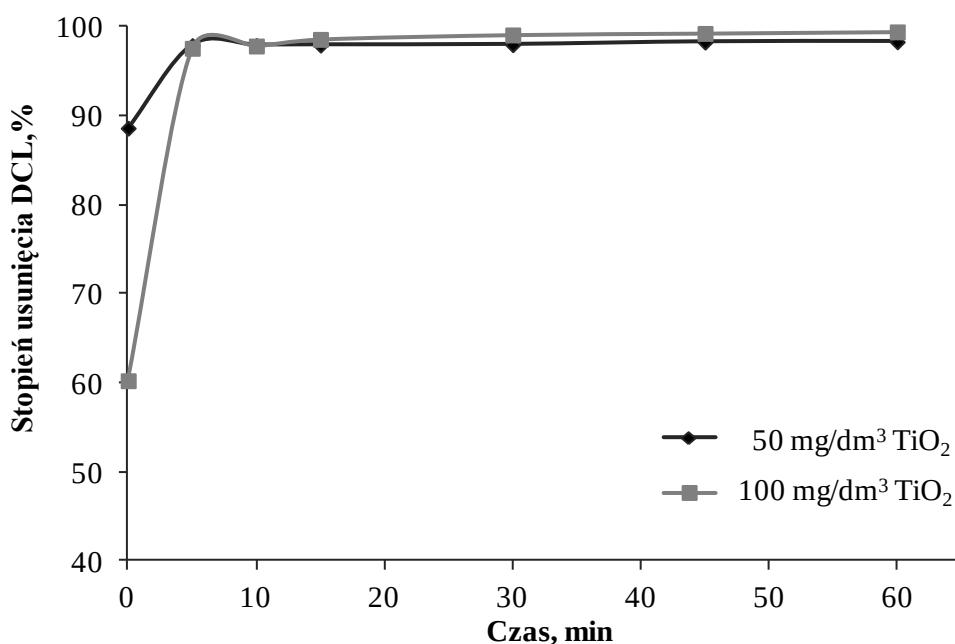
Źródło: Opracowanie własne

Proces fotolizy nie pozwolił na całkowite usunięcie badanych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych z roztworu ścieków modelowych. W tym przypadku należy rozważyć wprowadzenie do układu katalizatora procesu (proces fotokatalizy), co jest przedmiotem rozważań w dalszej części pracy.

Proces fotokatalitycznego utleniania w obecności TiO_2 lub ZnO

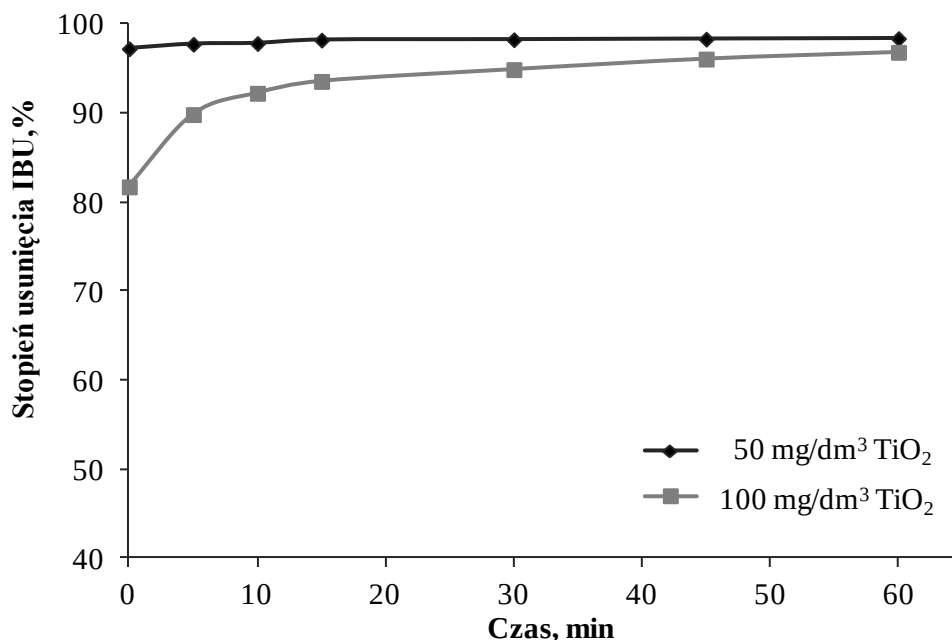
W kolejnym etapie badań oceniono wpływ obecności katalizatora na obniżenie stężenia farmaceutyków poddanych irradacji promieniami UV. W pierwszej kolejności określono efektywność procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO_2 w dawce 50 oraz 100 mg/dm^3 (rys. 5 i 6). W zakresie badań wstępnych oceniono proces adsorpcji badanych związków na cząsteczkach fotokatalizatora. Czas kontaktu wynoszący 15 min obrano na podstawie wyników przedstawionych w pracy [24]. Zabieg ten stosowano w celu dokładnego rozproszania katalizatora w całej objętości próbek oraz zainicjowania procesu adsorpcji mikrozanieczyszczeń na nanocząsteczkach półprzewodnika. Stężenie DCL i IBU na skutek

adsorpcji na powierzchni TiO_2 w dawce 50 mg/dm^3 obniżyło się kolejno o ponad 88 i 97%. Natomiast dla dwukrotnie wyższej dawki tego katalizatora zaobserwowano obniżenie efektywności adsorpcji odpowiednio do 60 i 82%.



Rysunek 5. Wpływ stężenia katalizatora – TiO_2 na stopień usunięcia DCL w procesie fotokatalizy

Źródło: Opracowanie własne



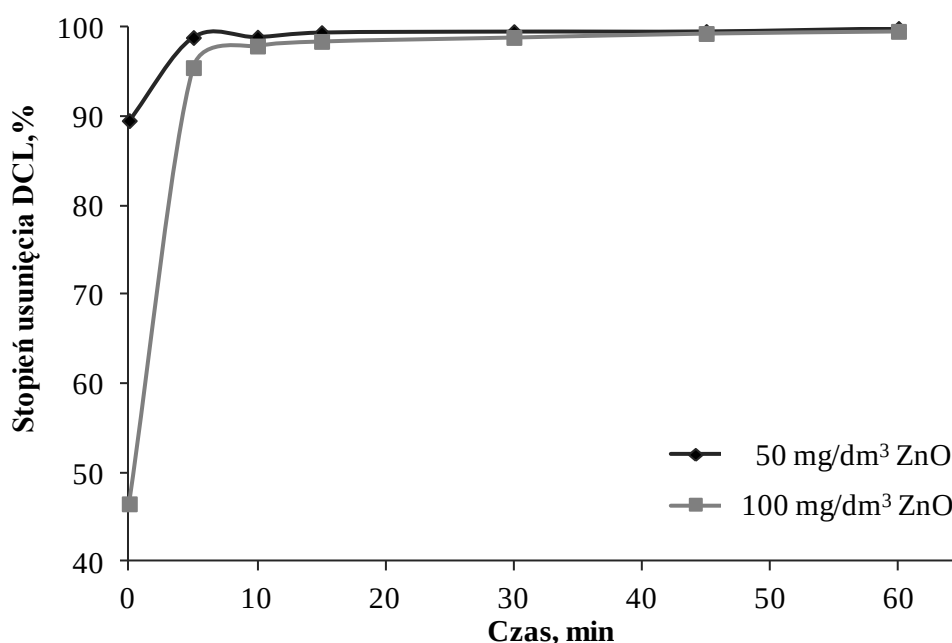
Rysunek 6. Wpływ stężenia katalizatora – TiO_2 na stopień usunięcia IBU w procesie fotokatalizy

Źródło: Opracowanie własne

Po rozpoczęciu procesu fotokatalizy odnotowano już po 5 min ponad 97% usunięcie DCL dla obu zastosowanych dawek katalizatora (rys. 5) oraz takie samo usunięcie IBU dla dawki

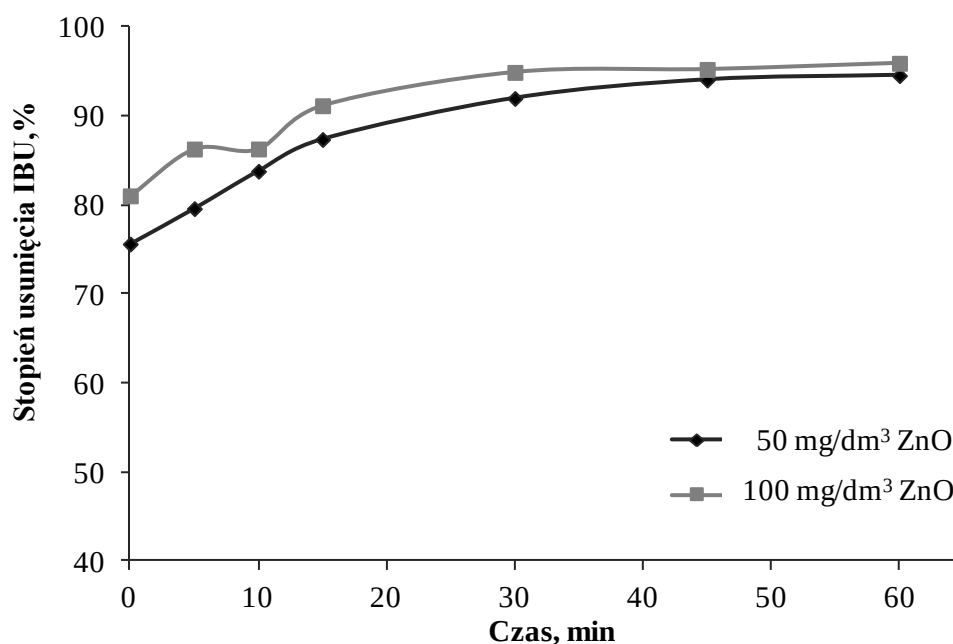
wynoszącej 50 mg TiO_2/dm^3 (rys. 6). W przypadku degradacji DCL nie zaobserwowano wpływu dawki na efektywność procesu. Stopień usunięcia tego farmaceutyku dla dawki 100 mg/dm^3 był zaledwie o 1% wyższy od wartości uzyskanej w trakcie prowadzenia procesu w obecności 50 mg TiO_2/dm^3 . Dla IBU wraz ze wzrostem dawki katalizatora obniżyła się efektywność jego degradacji. Po zakończeniu procesu usunięcie DCL i IBU dla najniższej dawki wyniosło ponad 98%.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono stopnie usunięcia farmaceutyków w procesie utleniania fotokatalitycznego prowadzonego przy zastosowaniu ZnO. Adsorpcja DCL na cząsteczkach tego katalizatora w stężeniu 50 mg/dm^3 pozwoliła na prawie 90% obniżenie stężenia farmaceutyku. Dla dawki 100 mg/dm^3 zaobserwowano znaczne obniżenie efektywności sorpcji tego mikrozanieczyszczenia. Stopień usunięcia DCL wyniósł zaledwie 46%. W przypadku IBU nie zaobserwowano tak znacznego wpływu dawki katalizatora na stopień usunięcia tego leku. Wzrost dawki katalizatora spowodował wzrost stopnia usunięcia IBU z 76% dla dawki 50 mg/dm^3 do 81% dla dawki 100 mg/dm^3 .



Rysunek 7. Wpływ stężenia katalizatora – ZnO na stopień usunięcia DCL w procesie fotokatalizy

Źródło: Opracowanie własne

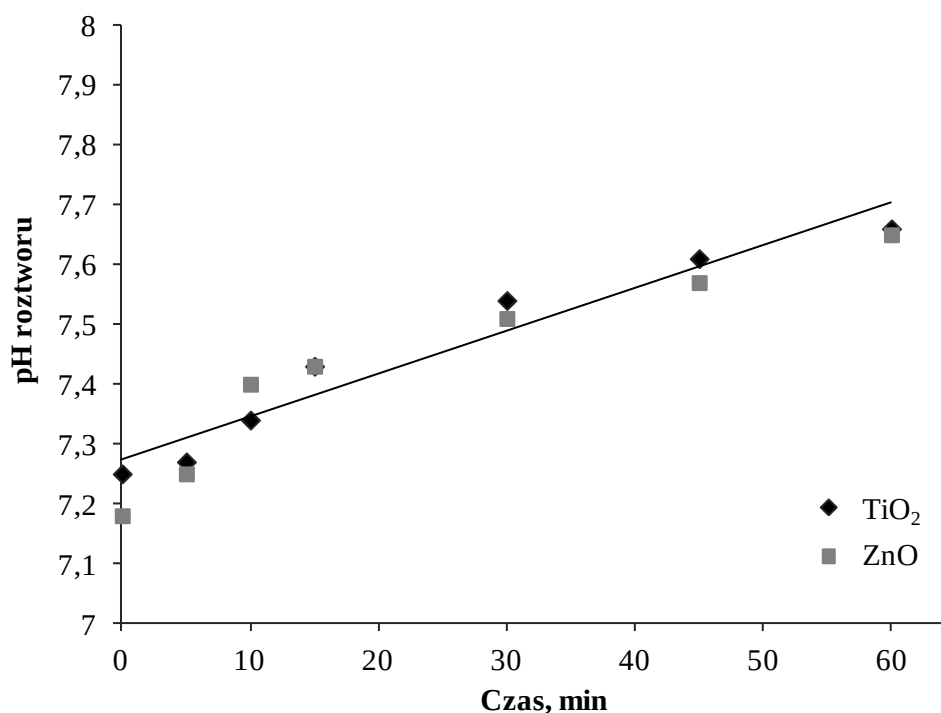


Rysunek 8. Wpływ stężenia katalizatora – ZnO na stopień usunięcia IBU w procesie fotokatalizy

Źródło: Opracowanie własne

Podobnie jak w przypadku fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO_2 już w pierwszych minutach procesu odnotowano wyraźne obniżenie stężenia DCL, które po 5 min dla dawki 50 mg ZnO/dm^3 obniżyło się o ponad 98%. Dalsze prowadzenie procesu pozwoliło na osiągnięcie stopnia usunięcia wynoszącego 99,9%. Zbliżone wyniki uzyskano dla dwukrotnie wyższej dawki katalizatora. Stopnie usunięcia IBU uzyskane w trakcie fotokatalizycznego utleniania przy użyciu ZnO były niższe o tych osiągniętych w procesie katalizowanym przez nanocząsteczki dwutlenku tytanu. Ponadto zaobserwowano, że wzrost dawki ZnO powoduje efektywniejszą degradację tego farmaceutyku. Stopnie usunięcia w 5, 15 i 60 minucie procesu katalizowanego 100 mg ZnO/dm^3 wyniosły odpowiednio 86, 91 i 96%.

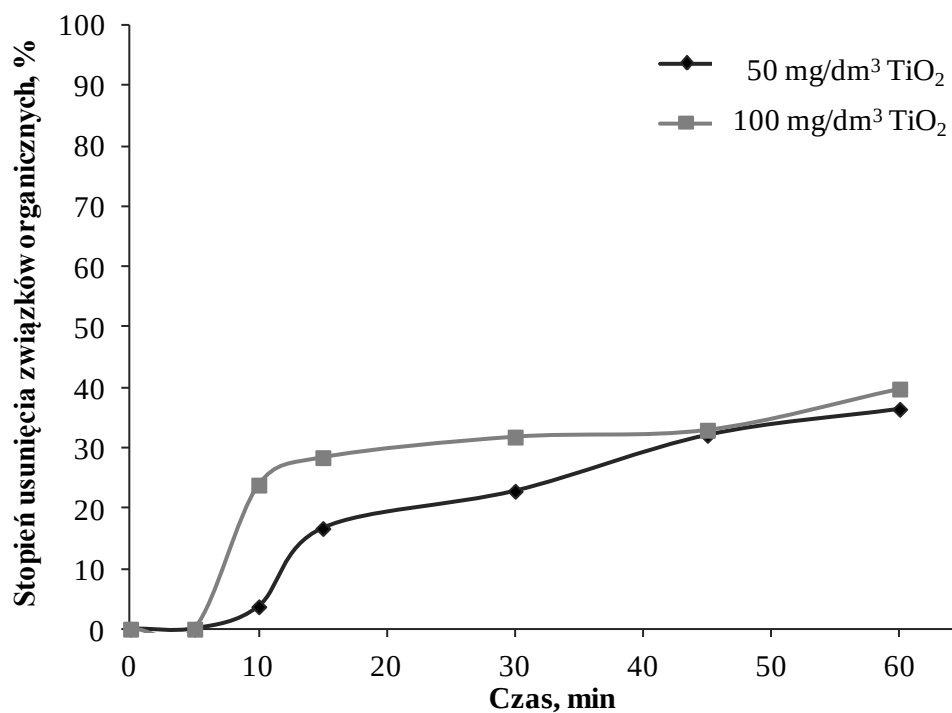
W trakcie procesu fotokatalizy zarówno w obecności TiO_2 jak i ZnO zaobserwowano, tak samo jak w przypadku procesu fotolizy roztworu ścieków modelowych, wzrost wartości pH świadczący o powstawaniu wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych oraz o rozkładzie związków organicznych (rys. 9). Wzrost wartości pH w procesach katalizowanych przez oba półprzewodniki był bardzo zbliżony i po zakończeniu procesu wartość pH wyniosła niezależnie od dawki katalizatorów 7,65.



Rysunek 9. Zmiany wartości pH w trakcie procesu fotokatalizy w obecności TiO₂ lub ZnO

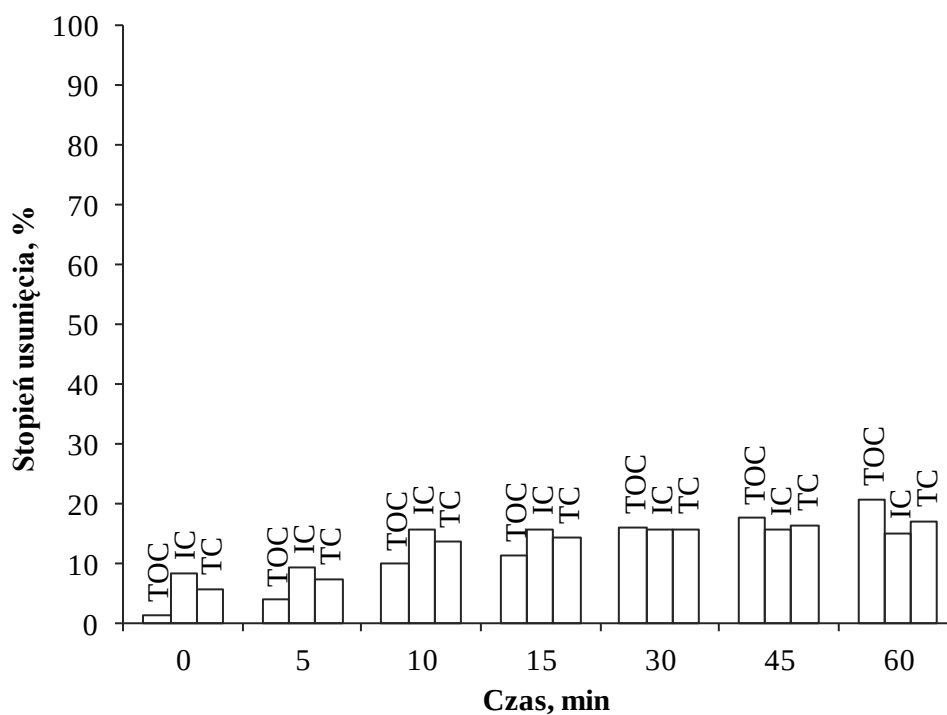
Źródło: Opracowanie własne

Zaobserwowano, że usunięcie związków organicznych określone na podstawie pomiaru absorbancji następuje w przypadku procesu fotokatalizy w obecności TiO₂ dopiero po 5 minucie procesu (rys. 10). Dla procesu katalizowanego przez ZnO obniżenie stężenia związków organicznych odnotowano po 10 min irradacji (rys. 12). Związane może być to z powstawaniem w pierwszych minutach obu procesów barwnych produktów rozkładu związków farmaceutycznych, wysokocząsteczkowych związków organicznych oraz kompleksów tych związków, które powodują podwyższenie mierzonej wartości absorbancji. Dla dwutlenku tytanu zaobserwowano, że wraz ze wzrostem jego dawki wzrasta również stopień usunięcia związków organicznych. Wyniki te nie zostały potwierdzone przez pomiar ogólnego węgla organicznego (rys. 11), który dla procesu prowadzonego w obu dawkach TiO₂ przyjmował bardzo zbliżone wartości. Stopień usunięcia związków organicznych wyznaczony na podstawie absorbancji wyniósł dla dawki 100 mg TiO₂/dm³ 40%. Natomiast stężenie TOC obniżyło się zaledwie o 21%. Związane jest to z niepełną mineralizacją związków farmaceutycznych oraz pozostałych związków organicznych.



Rysunek 10. Stopień usunięcia związków organicznych w procesie fotokatalizy w obecności TiO₂

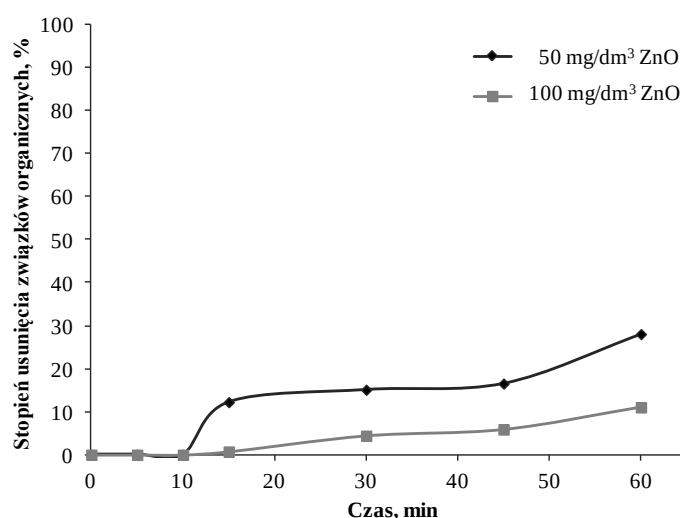
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Zmiany stężenia TOC, IC oraz TC w procesie fotokatalizy w obecności TiO₂

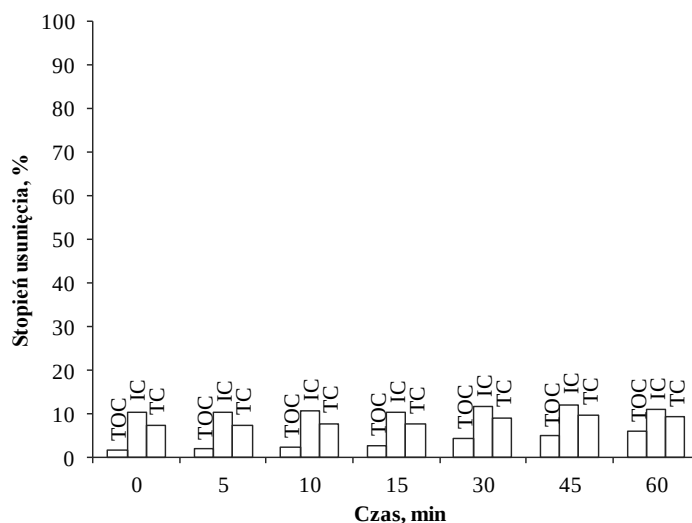
Źródło: Opracowanie własne

W procesie fotokatalizy z użyciem ZnO zaobserwowano odwrotną zależność zmiany stężenia związków organicznych niż dla procesu prowadzonego z użyciem TiO₂. Wraz ze wzrostem dawki katalizatora zaobserwowano obniżenie efektywności procesu rozkładu (rys. 12). Pomiar absorbancji wykazał, że do 15 min prowadzenia procesu przy dawce 100 mg ZnO/dm³ generowane są barwne produkty utleniania, które wraz z dalszym prowadzeniem procesu zostają rozłożone. Stopień usunięcia związków organicznych wyznaczony dla obu dawek po zakończeniu iradiacji wyniósł kolejno 28 i 11%. Stężenie TOC jak i IC nie ulega w trakcie procesu znacznym zmianom (rys. 13). Wartości tych wskaźników obniżyły się jedynie w wyniku adsorpcji związków organicznych na powierzchni katalizatora, a nie w procesie ich fotochemicznego utlenienia.



Rysunek 12. Stopień usunięcia związków organicznych w procesie fotokatalizy w obecności ZnO

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 13. Zmiany stężenia TOC, IC oraz TC w procesie fotokatalizy w obecności TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

Uzyskane wyniki wykazały, że proces fotokatalitycznego utleniania umożliwia uzyskanie wysokich stopni usunięcia mikrozanieczyszczeń z grypy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Pomiar absorbancji oraz stężenia ogólnego węgla organicznego dowodzą, że proces ten nie pozwala uzyskać kompletnego rozkładu wysokocząsteczkowych związków organicznych.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących porównania efektywności usunięcia wybranych substancji farmaceutycznych z modelowych ścieków syntetycznych w procesie fotolizy oraz fotokatalizy w zależności od dawki i rodzaju katalizatora oraz jego czasu kontaktu wyciągnięto następujące wnioski:

- Zastosowanie katalizatora w reakcji fotoutleniania pozwala na osiągnięcie znacznie lepszych efektów usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych w porównaniu z procesem utleniania prowadzonym bez udziału półprzewodnika. Dla obu zastosowanych katalizatorów uzyskano porównywalne stopnie usunięcia DCL.
- Proces fotokatalizy pozwala na pełen rozkład substancji farmaceutycznych do CO₂ i H₂O, o czym świadczy wzrost wartości pH oraz obniżanie się wartości węgla organicznego i stopnia usunięcia związków organicznych wyznaczonego na podstawie pomiaru absorbancji.
- Przeprowadzone badania wykazały, że proces fotokatalizy w znacznym stopniu usuwa mikrozanieczyszczenia farmaceutycznych ze ścieków modelowych. Jednak należy pamiętać, że rzeczywisty skład ścieków z oczyszczalni komunalnych może się znacznie różnić od tych przygotowanych w laboratorium.
- Przebadane zaawansowane procesu utleniania nie pozwoliły na całkowite usunięcie substancji farmaceutycznych. Konieczne staje się wprowadzenie dodatkowego procesu doczyszczania ścieków jak np. filtracji membranowej.

Literatura

1. Felis E. Miksch K., Sikora J.: *Występowanie i możliwości usuwania farmaceutyków w Polsce*, Materiały konferencyjne, VII Ogólnopolska Sesja Popularnonaukowa, „Środowisko a zdrowie - 2005”, Częstochowa, 2-3 czerwca 2005.
2. Guzik U. Hupert - Kocurek K., Mazur A., Wojcieszńska D.: *Biotransformacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 46(1), 2013, 105 - 112.

3. Zwiener C. Frimmel F.H.: *Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac*, Science of the Total Environment, 309, 2003, 201 - 211.
4. Adamek E. Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A.: *Fotodegradacja wybranych leków przeciwpłylnych w środowisku wodnym*. Proceedings of ECOpole, 5(1), 2011, 147 - 153.
5. Kruszelnicka I. Ginter - Kramarczyk D., Zając A., Zembrzuska J.: *Problematyka Obecności farmaceutyków w ściekach*, Wodociągi i Kanalizacja, 5, 2012, 96 - 99.
6. Wiśłowska M.: *Przewlekłe stosowanie NLPZ - zagrożenia, potencjalne powikłania*, Medycyna Rodzinna, 1, 2004, 22 - 26.
7. <http://www.pharmaexpert.pl/raport-dla-mediow/1> [z dnia: 5.01.2015.]
8. Bodzek M.: *Przegąd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 16(1), 2013, 5 - 37.
9. Jelonek P. Neczaj E.: *The use of Advanced Oxidation Processes (AOP) for the treatment of landfill leachate*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 15(2), 2012, 203 - 217.
10. Bodzek M. Konieczny K.: *Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia*, w: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód: zagadnienia współczesne*. Pod red. Sozański M.M. Poznań : Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 1, 2010, 315 - 338.
11. Andreozzi R. Caprio V., Insola A., Marotta R.: *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today, 53(1), 1999, 51 - 59.
12. Munter R.: *Advanced oxidation processes – current*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry, 50(2), 2001, 59 - 80.
13. Pereira V.J. Weinberg H.S., Linden K.G., Singer P.C.: *UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm*, Environmental Science and Technology, 41, 2007, 1682 - 1688.
14. Rajca M. Bodzek M.: *Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w układzie fotoutlenianie - ultrafiltracja*. w: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*. Pod red. Sozański M. M. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2010, 1, 515 - 524.

15. Chatzitakis A. Berberidou C., Paspaltsis I., Kyriakou G., Sklaviadis T., Poullos I.: *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol*, Water Research, 42, 2008, 386 - 394.
16. Nawrocki J. Biłozor S.: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
17. Rajca M. Bodzek M.: *Usuwanie z wody kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotoutleniania wspomaganym filtracją membranową*. w: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*. Pod red. Dymaczewski Z. Jeż - Walkowiak J. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2012, 2, 485 - 499.
18. Van Broekhuizen F. A. Van Broekhuizen J.C.: *Nanotechnologie w budownictwie europejskim – stan wiedzy na rok 2009 – streszczenie*, Amsterdam 2009.
<http://www.efbww.org/pdfs/Nano%20-%20Pol%20Summary.pdf> [z dnia: 27.12.2014.]
19. Fiedot M.: *Osadzanie nanostruktur tlenku cynku na materiałach włókienniczych*.
http://ichf.edu.pl/Praca_W1_Marta_Fiedot.pdf [z dnia: 27.12.2014].
20. Bohdziewicz J. Kudlek E., Dudziak M.: *Influence of the catalyst type (TiO₂ and ZnO) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Desalination and Water Treatment, (w druku).
21. Zaleska A. Grabowska E.: *Podstawy technologii chemicznej. Nowoczesne procesy utleniania - ozonowanie, utlenianie fotokatalityczne, reakcja Fentona*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008.
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
23. Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Oznaczanie pozostałości leków w środowisku wodnym z wykorzystaniem technik HPLC (UV) i GC-MS (EI)*. w: *Chromatografia jonowa*. Pod red. Michalski R. Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 2014, 250-262.
24. Kudlek-Jelonek E., Dudziak M., Bohdziewicz J.: *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych*, w: *Inżynieria środowiska - młodym okiem*. T. 6, Środowisko. Pod red. Skoczko I., Piekutin J., Białystok: Oficyna Wydaw. Politechniki Białostockiej, 2014, 153-189.

mgr inż. Edyta Kudlek¹, inż. Sandra Kamela, dr hab. inż. Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: ¹edyta.kudlek@polsl.pl

Nanofiltracja w usuwaniu wybranych leków ze środowiska wodnego

Słowa kluczowe: *diklofenak, ibuprofen, nanofiltracja, doczyszczanie ścieków*

Streszczenie: Jednym z głównych problemów w oczyszczaniu wody jest eliminacja mikrozanieczyszczeń organicznych, z których znaczna ilość należy do związków aktywnych biologicznie mogących niekorzystnie wpływać na jakość wody, zarówno pod względem fizykochemicznym jak i toksykologicznym. Mikrozanieczyszczenia organiczne takie jak związki o aktywności farmaceutycznej są w sposób ciągły – bezpośrednio lub pośrednio – wprowadzane do ścieków komunalnych. Konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków nie gwarantują ich całkowitego usunięcia, w związku z czym ich obecność identyfikowana jest w wodach powierzchniowych, a w niektórych przypadkach nawet w wodzie pitnej. Całkowite usunięcie polarnych związków farmaceutycznych ze strumieni wodnych możliwe jest do uzyskania przy zastosowaniu wysokociśnieniowych procesów membranowych, w tym procesu nanofiltracji (NF) oraz odwróconej osmozy (RO). Procesy te można zastosować w układach pojedynczych lub w połączeniu z innymi tradycyjnymi procesami oczyszczania wody.

Celem przeprowadzonych badań było określenie efektywności doczyszczania modelowych ścieków zawierających wybrane związki farmaceutyczne (diklofenak i ibuprofen) w procesie NF. Wskaźniki fizykochemiczne modelowych ścieków odpowiadały odpływowi z oczyszczalni ścieków po ciągu biologicznego oczyszczania. Proces filtracji membranowej prowadzono w systemie filtracji z przepływem jednokierunkowym typu dead-end. Efektywność procesu oceniono na podstawie stopnia usunięcia wybranych leków dla dwóch płaskich kompozytowych membran nanofiltracyjnych tj. NF-270 (firmy Dow Filmtec) oraz DK (GE Osmonics Inc.). Proces filtracji prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym odpowiednio 1,0 i 2,0 MPa w temperaturze 20°C. Oznaczenie stężenia badanych związków farmaceutycznych przed i po procesie nanofiltracji przeprowadzono po uprzednim ich wydzieleniu z wody za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Z kolei do analizy jakościowo-ilościowej farmaceutyków wykorzystano technikę chromatografii gazowej GC-MS.

Najwyższy stopień usunięcia farmaceutyków (95% dla diklofenaku oraz 96% dla ibuprofenu) uzyskano dla membrany NF-270. Otrzymane wyniki świadczą o wysokiej efektywności doczyszczania ścieków w procesie nanofiltracji i możliwości zastosowania tej techniki w III stopniu oczyszczania ścieków bytowych.

1. Wstęp

W wodach powierzchniowych, stanowiących główne źródło dla produkcji wody pitnej, identyfikowana jest szeroka gama zanieczyszczeń przemysłowych oraz związków pochodzących z produktów używanych w gospodarstwach domowych. Źródłem mikrozanieczyszczeń organicznych oraz metali ciężkich są bezpośrednie zrzuty

nieoczyszczonych ścieków i spływy powierzchniowe do odbiorników wodnych jak też odprowadzanie ścieków komunalnych oczyszczanych w konwencjonalnych układach oczyszczania opartych głównie na procesach biologicznych, niezapewniających usunięcia tego rodzaju zanieczyszczeń w wymaganym stopniu [1-7]. Znaczna ilość mikrozanieczyszczeń organicznych zaliczana jest do związków trudnobiodegradowalnych mogących niekorzystnie wpływać na jakość wody, zarówno pod względem fizykochemicznym jak też toksykologicznym. Mikrozanieczyszczenia organiczne można podzielić ze względu na ich pochodzenie, na [1-7]:

- mikrozanieczyszczenia pochodzenia naturalnego, do których zaliczamy m.in.:
 - mykoestrogeny: zearalenon, zearalanon;
 - fitoestrogeny: daidzeina, biochanina A, glicyteina, ekwol;
 - hormony endogenne;
 - substancje humusowe : kwasy fulwowe, kwasy humusowe, huminy.
- mikrozanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego, do których zaliczyć można: pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, hormony syntetyczne, związki farmaceutyczne, fenole, niebiodegradowalne związki chlorowcoorganiczne oraz środki powierzchniowo czynne.

Effekt środowiskowy wywołowany przez mikrozanieczyszczenia organiczne zależy zarówno od ich stężenia jak i właściwości fizykochemicznych i biologicznych, do których zaliczamy m.in. [7]: wzrost lipofilności, trwałość związku, zdolność do bioakumulacji, mechanizm biotransformacji oraz degradacji danej substancji. Na szczególną uwagę zasługują związki farmaceutyczne klasyfikowane jako związki wysokoreaktywne biologicznie.

Ze względu na potencjalny toksyczny charakter mikrozanieczyszczeń organicznych konieczna staje się ich całkowita eliminacja ze środowiska wodnego. Polskie i europejskie ustawodawstwo na podstawie Ramowej Dyrektyw Wodnej – dyrektywa 2000/60/WE [1] oraz wniosku Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniającej dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE [2] w odniesieniu do substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej określa wartości maksymalnego dopuszczalnego stężenia występującego w zbiorniku wodnym w momencie zrzutu ścieków zawierających konkretną substancję priorytetową lub zanieczyszczającą.

2. Mikrozanieczyszczenia farmakologiczne

W ostatnim okresie zaobserwowano wzrost zanieczyszczenia wód związkami pochodzenia farmaceutycznego. Spowodowane jest to głównie wzrostem produkcji

oraz spożyciem coraz większej ilości leków, głównie oferowanych na światowym rynku bez recepty. Co do ilości kupowanych leków przeciwzapalnych oraz przeciwbólowych, sprzedawanych bez recepty, Polska znajduje się na piątym miejscu wśród krajów europejskich, po Włoszech, Niemczech, Francji oraz Wielkiej Brytanii [3]. Według badań na jednego obywatela w Polsce przypada 29 opakowań leków [4]. Zgodnie z danymi przedstawionymi w pracy [5] wartość sprzedaży na polskim aptecznym rynku farmaceutycznym w 2014 r. wyniosła około 28,5 mld zł. Duża część farmaceutyków trafia do środowiska w formie niezmienionej, a także jako związki aktywne. Dzieje się tak ze względu na odporność farmaceutyków na biodegradację, przez co w czasie biologicznego oczyszczania w oczyszczalniach ścieków nie zostają całkowicie usunięte [6]. Konwencjonalne techniki oczyszczania ścieków nie są dostosowane do degradacji tego typu mikrozanieczyszczeń. Farmaceutyki, które nie zostały skutecznie usunięte podczas oczyszczania trafiają ze ściekami oczyszczonymi do środowiska. Do najczęściej identyfikowanych farmaceutyków w ściekach można zaliczyć [7]:

- leki przeciwzapalne i przeciwbólowe, do których zaliczamy min. ibuprofen, diklofenak, ketoprofen, paracetamol, kwas acetylosalicylowy;
- β -blokery: propanolol, metoprolol;
- leki przeciwdepresyjne: risperidon, fluoksetyna;
- regulatory tłuszczowe: kwas kłofibrowy, bezafibrat;
- leki psychotropowe: karbamazepina;
- hormony: estron, etynyloestradiol;
- antybiotyki: sulfametaxozol, erytromycyna-H₂O.

Stężenia środowiskowe ibuprofenu sklasyfikowanego jako pochodna kwasu propionowego mieszczą się w zakresie od 0,003 do 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [8]. Diklofenak będący pochodną kwasu fenylooctowego identyfikowany jest na poziomie sięgającym 1,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [9].

Wprowadzane do środowiska wodnego farmaceutyki negatywnie wpływają na mikroorganizmy, zwierzęta oraz ludzi. Obecność tych substancji w wodzie może sprzyjać tworzeniu się bakterii lekoodpornych, które mogą się kumulować w tkankach oraz przyczynić się do uodpornienia ludzkiego organizmu na działanie określonego leku [10]. W badaniach prowadzonych przez Schwaiger i in. [11] oraz Triebskorn i in. [12] na pstrągu tęczowym (*Oncorhynchus mykiss*) zaobserwowano zmiany w nerkach, wątrobie i skrzelach po 28 dniach ekspozycji gdy stężenie diklofenaku wynosiło 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Przy stężeniu 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ zaobserwowano uszkodzenie nerek, jak również bioakumulację farmaceutyku w wątrobie, nerkach, skrzelach i mięśniach. Badania na pstrągu potokowym (*Salmo trutta* m. *fario*)

wykazały podobny wpływ tej substancji czynnej już po 21 dniach ekspozycji na stężenie 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [13]. Diniz i in. [13] wykazali, że produkty rozkładu diklofenaku mają znacznie większy wpływ na zjawisko stresu oksydacyjnego obserwowanego w trakcie badań toksykologicznych na pstrągu tęczowym niż sam związek macierzysty. Ponadto diklofenak wykazuje również właściwości toksyczne przy ekspozycji w czasie 96 godzin dla fitoplanktonu ($\text{EC}_{50}=14,50 \text{ mg}/\text{dm}^3$) oraz zooplanktonu ($\text{EC}_{50}=22,43 \text{ mg}/\text{dm}^3$) [15]. Ibuprofen, jest kolejnym z farmaceutyków wykazujących toksyczność przewlekłą. Ryżanka japońska (*Oryzias latipes*) narażona na różne stężenia leku przez sześć tygodni wykazała znaczny wzrost masy wątroby oraz zwiększoną produkcję jaj, przy równoczesnym zmniejszeniu liczby tarł w tygodniu [16]. Farmaceutyk ten, w stężeniach w zakresie od 1 do 10 ng/dm^3 powoduje obniżenie aktywności obunogi *Gammarus Pulex* [17]. W przypadku organizmów wodnych, fotosyntetyzujących zaobserwowano stymulowanie wzrostu cyjanobakterii *Synechocystis sp.* po 5 dniach ekspozycji na stężenie ibuprofenu w zakresie od 1 do 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast to samo stężenie powodowało hamowanie wzrostu rzęsy wodnej *Lemna minor* po upływie 7 dni [18]. W testach toksyczności chronicznej wykonywanych na skorupiakach słodkowodnych *Ceriodaphnia dubia* poddanych 7 dniowej ekspozycji na karbamazepinę Ferrari i in. [19] wyznaczyli stężenie NOEC na poziomie 25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Brak natomiast konkretnych danych toksykologicznego oddziaływania farmaceutyków obecnych w środowisku wodnym na organizm człowieka. Konwencjonalne procesy oczyszczania strumieni wodnych oparte na procesach sorpcji i koagulacji nie pozwalają na całkowite usunięcie mikrozanieczyszczeń. Mikroorganizmy osadu czynnego występujące w części biologicznej oczyszczania ścieków również nie gwarantują osiągnięcia zadowalających efektów rozkładu mikrozanieczyszczeń farmakologicznych. Ponadto w trakcie degradacji farmaceutyków powstaje szereg produktów ubocznych ich rozkładu charakteryzujących się niejednokrotnie wyższą szkodliwością dla środowiska niż substraty wyjściowe. Wśród alternatywnych metod oczyszczania strumieni wodnych na uwagę zasługują ciśnieniowe techniki membranowe takie jak nanofiltracja, odwrócona osmoza, które skutecznie usuwają naturalne jak i antropogeniczne mikrozanieczyszczenia organiczne. Procesy te stosowane są jako pojedyncze lub w układach zintegrowanych.

3. Ciśnieniowe techniki membranowe

Ciśnieniowe procesy membranowe, obejmujące ultrafiltrację (UF), nanofiltrację (NF) oraz odwróconą osmozę (RO) stosowane jako procesy pojedyncze lub w połączeniu z innymi procesami oczyszczania wody, znajdują zastosowanie w oczyszczaniu ścieków i uzdatnianiu wody pitnej pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych w tym związków

estrogenicznych i farmaceutycznych [20, 21]. Chociaż proces ultrafiltracji w tym zakresie jest stosowany zazwyczaj w układach złożonych. Liczne badania [22-24] dotyczące efektywności usuwania związków farmaceutycznych ze strumieni wodnych poddanych procesom NF i RO wskazują na możliwość zastosowania tych technologii w pogłębionym oczyszczaniu ścieków komunalnych po procesach ich biologicznego oczyszczania.

3.1. Odwrócona osmoza

Odwrócona osmoza (RO) należy do wysokociśnieniowych procesów membranowych, a siłą napędową procesu jest gradient ciśnień. Odwrócona osmoza nazywana jest również hiperfiltracją [25]. Znajduje ona zastosowanie do separacji związków małocząsteczkowych np. mikrozanieczyszczeń organicznych. Membrany do RO cechują się bardzo dużą retencją wszystkich jonów bez względu na wartościowość. Istotę odwróconej osmozy stanowi przepływ rozpuszczalnika z roztworu bardziej do mniej stężonego. Aby zapoczątkować proces odwróconej osmozy należy przyłożyć do membrany ciśnienie o większej wartości, skierowanej przeciwnie niż naturalnie pojawiające się w układzie ciśnienie osmotyczne [26].

Proces odwróconej osmozy skutecznie usuwa mikrozanieczyszczenia organiczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy oraz farmaceutyki. Technika ta usuwa ponad 95% wszystkich rozpuszczalnych substancji organicznych identyfikowanych w roztworach wodnych [27].

Badania prowadzone przez Gholami i in. [28] wykazały, że stopień usunięcia wybranych antybiotyków z modelowych ścieków w procesie RO przekracza 95% i zależy ściśle od parametrów operacyjnych procesu, pH oraz temperatury nadawy.

W ostatnich latach zaobserwowano wzrost stężeń hormonów płciowych w środowisku wodnym. Z uwagi na fakt, że związki te charakteryzują się dość niską masą cząsteczkową to proces odwróconej osmozy umożliwia skuteczną eliminację tego rodzaju zanieczyszczeń z wody, a współczynnik retencji związków mieści się w przedziale od 85 do 97% [20]. Odwrócona osmoza pozwala również na skuteczne usunięcie niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych zarówno z wód powierzchniowych jak i ścieków komunalnych. Stopień usunięcia diklofenaku i ibuprofenu uzyskany przed Heberer i in. przekraczał 98,9% [29].

3.2. Nanofiltracja

W procesie nanofiltracji nazywanym również niskociśnieniową odwróconą osmozą, siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Ze względu na efektywność

zatrzymania związków organicznych technika ta lokuje się między ultrafiltracją a odwróconą osmozą. Cechą charakterystyczną nanofiltracji jest wysoka retencja jonów dwu- oraz wielowartościowych, a także związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 200-300 Da, natomiast niską retencją jonów jednowartościowych [30]. Membrany nanofiltracyjne należą głównie do membran polimerowych z grupami jonogennymi: - COOH i -SO₃ H, które wpływają na własności jonoselektywne membran.

W przypadku nanofiltracji wykazano, że pozostałości po farmaceutykach oraz środki higieny osobistej o własnościach mniej lotnych, polarnych oraz mniejszej hydrofobowości wykazują niską retencję około 40% [31]. Retencja w dużej mierze w przypadku polarnych związków zależy od pH oraz momentu dipolowego. Dużą efektywność usuwania ponad 90%, zaobserwowano w przypadku związków zjonizowanych oraz ujemnie naładowanych, niezależnie od innych ich własności, dzieje się tak dzięki odpychaniu elektrostatycznemu, do tej grupy należy lek przeciwbólowy diklofenak [32]. Związki elektrostatycznie obojętne do których zaliczany jest ibuprofen wykazują niską retencję na membranach NF. Retencja tych związków zachodzi głównie poprzez ich adsorpcję dzięki dużej hydrofobowości. W separacji związku towarzyszy również mechanizm sitowy [33]. Nghiem i in. zaobserwowali również wpływ stężenia farmaceutyków na efektywność separacji. Retencja leków obecnych w nadawie w stężeniu 100 ng/dm³ mieściła się w zależności od rodzaju specyfiku w przedziale od 14 do 72%. Natomiast retencja leków przy stężeniu 100 µg/dm³ sięgała 93%.

Badania przeprowadzone przez Vergili [34] dotyczące usuwania wybranych związków farmaceutycznych z wody powierzchniowej w układzie filtracji krzyżowej wykazał jedynie 55-61% usunięcie diklofenaku i ibuprofenu.

Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego podjęto badania, których celem było określenie efektywności doczyszczania modelowych ścieków zawierających wybrane związki farmaceutyczne (diklofenak i ibuprofen) w procesie nanofiltracji. Wskaźniki fizykochemiczne modelowych ścieków odpowiadały odpływowi z oczyszczalni ścieków po ciągu biologicznego oczyszczania. Uzyskane wyniki przedstawiono w dalszej części pracy.

4. Materiały i metody

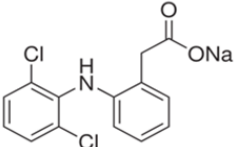
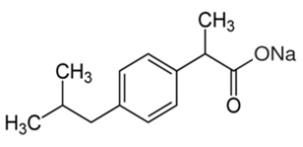
4.1. Przedmiot badań

Przedmiot badań stanowiły roztwory modelowe przygotowane na bazie wody zdejonizowanej oraz roztwór, który pod względem parametrów fizykochemicznych odpowiadał odpływowi z biologicznego oczyszczania ścieków z dodatkiem związków farmaceutycznych. Do roztworów wprowadzono wzorce farmaceutyków w stężeniu

1 mg/dm³. Wzorce niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych w postaci soli sodowej diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) o czystości > 98% pochodził z firmy Sigma-Aldrich (tab. 1). Wysokie stężenia farmaceutyków, przekraczające stężenia środowiskowe zastosowano z uwagi na zwiększenie dokładności przeprowadzonych pomiarów analitycznych.

Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂ x 6 H₂O, MgSO₄ x 7 H₂O, K₂HPO₄ oraz KH₂PO₄ [35]. Odczyn badanych roztworów korygowano do wartości pH 7 przy użyciu 0,1 mol/dm³ HCl oraz 0,1 mol/dm³ NaOH.

Tabela 1. Charakterystyka badanych farmaceutyków

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa diklofenaku	Sól sodowa ibuprofenu
Wzór strukturalny		
Wzór sumaryczny	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Na
Masa molowa, g/mol	318,13	228,26
Rozpuszczalność w wodzie, mg/dm ³	50	100
pK _a	4,15	4,91
log K _{ow}	4,51	3,97
Promień cząsteczki, nm	0,414	0,295

Źródło: J. Bohdziewicz i in. W: Membranes and membrane processes in environmental protection 119 (2014) 219-228.

W tabeli 2 zestawiono właściwości fizykochemiczne sporządzonych roztworów modelowych oraz syntetycznego odpływu określone przed procesem nanofiltracji.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne badanych roztworów wodnych

Parametr	pH	Przewodność [μS/cm]	OWO [mg/dm ³]	Absorbancja, λ=254 nm [cm ⁻¹]
Roztwór				
Woda zdejonizowana + DCL	7,00	12,77	2,75	0,011
Woda zdejonizowana + IBU	7,00	11,92	2,24	0,010
Ścieki syntetyczne + DCL i IBU	7,00	772,12	20,22	0,063

Źródło: Opracowanie własne

4.2. Oznaczenie związków farmaceutycznych

Oznaczenie badanych leków w próbkach wody przed i po procesie nanofiltracji realizowano stosując analizę jakościowo-ilościową badanego farmaceutyku techniką chromatografii gazowej sprzężonej z detekcją mas GC-MS (EI) oraz pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego analitów z próbek wody wydzielano badane farmaceutyki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w jednorazowych kolumnkach Supelclean™ ENVI-8 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco. Złoże przed ekstrakcją przemywano 5 cm³ metanolu oraz kondycjonowano 5 cm³ wody zdejonizowanej o pH=7. Następnie podawano na kolumnkę ekstrakcyjną próbkę badanej wody w objętości 20 cm³. Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano pod próżnią. Ekstrakt eluowano 3 cm³ metanolu, poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu, a następnie upochadniano czynnikiem silylującym – N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich w ilości 10 µl. Po 35 min czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymane pochodne trimetylosililowe badanych farmaceutyków analizowano chromatograficznie.

Oznaczenia przeprowadzano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS – typu pułapka jonowa), model Saturn 2100 T firmy Varian, kolumna SLB™ - 5 ms firmy Supelco o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Szczegóły metody przedstawiono w [36].

Pomiar stężenia węgla organicznego wykonano przy użyciu analizatora azotu oraz węgla Multi N/C firmy Analytik Jena. Dla roztworów ścieków modelowych dodatkowo wykonywano pomiar absorbancji przy długości fali 254 nm.

4.3. Proces nanofiltracji

Proces filtracji membranowej prowadzono w układzie filtracyjnym z przepływem jednokierunkowym typu dead-end odbierając 50% nadawy. Objętość stalowej celi membranowej wynosiła 350 cm³. W badaniach zastosowano dwie płaskie kompozytowe membrany nanofiltracyjne o powierzchni aktywnej wynoszącej 38,5 cm². Charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 2.

Table 3. Charakterystyka wybranych membran

Symbol	NF-270	DK
Producent	Dow Filmtec	Osmonics Inc.
Polimer	Poliamidowa warstwa naskórkowa	Poliamidowa warstwa naskórkowa
Cut-off, Da	200	150-300
Współczynnik retencji NaCl, %	41	8
Kąt zwilżania, °	17	37
Średnica Stokesa porów membrany, nm	0,88	0,82

Źródło: M. Dudziak Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi, Gliwice 2013.

Membrany wpracowywano filtrując przez nie wodę zdejonizowaną oraz wyznaczono wielkość objętościowego strumienia wody dla ciśnienia transmembranowego równego 1 MPa oraz 2 MPa. Następnie w ustalonych warunkach procesowych oczyszczaniu membranowemu poddano badane próbki wodnych roztworów. Efektywność procesu membranowego oceniono poprzez wyznaczenie objętościowego strumienia permeatu (1) oraz względnego objętościowego strumienia permeatu α (2):

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:

V – objętość [dm³];

F – powierzchnia membrany [m²];

t – czas filtracji [s].

$$\alpha = \frac{J_v}{J_w} \quad (2)$$

gdzie:

J_v – strumień permeatu wyznaczony w trakcie filtracji wody modelowej [m³/m²s];

J_w – strumień permeatu wyznaczony w trakcie filtracji wody zdejonizowanej [m³/m²s].

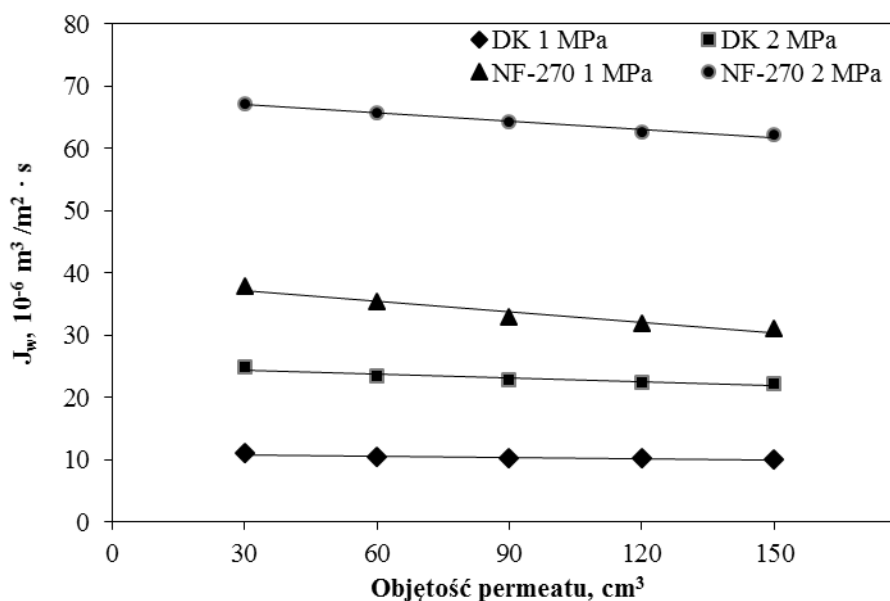
4.4. Proces kondycjonowania membran

Przed każdym procesem oczyszczania wód modelowych membrany wpracowywano, w tym celu przepuszczano przez membranę wodę zdejonizowaną oraz określano czas po przepuszczeniu określonej objętości wody zdejonizowanej. Proces ten wykonywano dwukrotnie.

5. Wyniki i dyskusja badań

5.1. Efektywność procesu nanofiltracji roztworów modelowych na bazie wody zdejonizowanej

W pierwszym etapie badań wyznaczono wielkość strumienia permeatu wody zdejonizowanej od ciśnienia transmembranowego ($\Delta P = 1 \text{ MPa}$, $\Delta P = 2 \text{ MPa}$), wyznaczone dla obu badanych membran (rys. 1). Membrana NF-270 charakteryzowała się większą wydajnością w porównaniu do membrany DK, o czym świadczą wyższe o około 33% i 40% wartości strumienia permeatu uzyskane przy ciśnieniu transmembranowym równym odpowiednio 1 MPa i 2 MPa. Różnica w wielkości strumienia permeatu wynikała z różnicy hydrofobowości ich powierzchni (tab. 3).

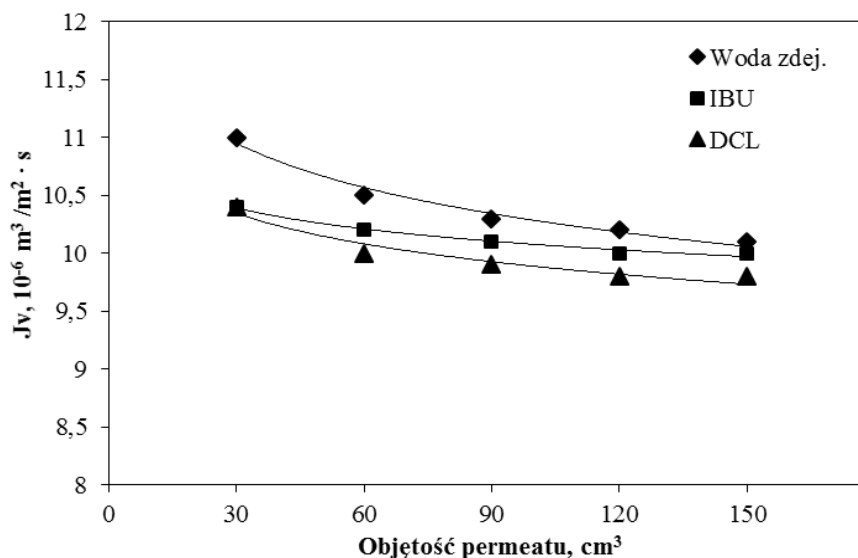


Rysunek 1. Zależność strumienia permeatu J_w od ciśnienia transmembranowego i rodzaju membrany

Źródło: Opracowanie własne

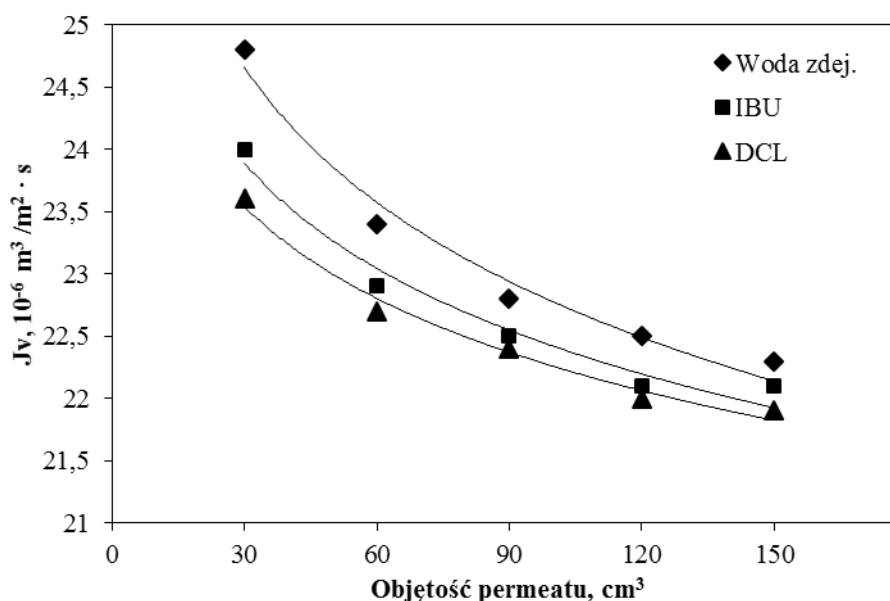
Następnie wyznaczono wartości objętościowych strumieni permeatu roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem diklofenaku i ibuprofenu dla membrany NF-270 (rys. 2 i rys. 3) oraz membrany DK (rys. 4 i rys. 5).

Wartość objętościowych strumieni permeatu uzyskanych w trakcie filtracji roztworów zawierających DLC były nieznacznie niższe od wartości uzyskanych w trakcie filtracji roztworów z dodatkiem IBU. Związane jest to z różnicą w wartościach promieni cząsteczek obu farmaceutyków (tabela 1). Wartości strumieni permeatu J_v w przypadku obu membran były zbliżone do wartości strumienia wyznaczonego dla wody zdejonizowanej J_w (rys. 1) przy zastosowaniu tego samego ciśnienia transmembranowego. Świadczy to małym stopniu adsorpcji związków farmaceutycznych na powierzchni membrany.



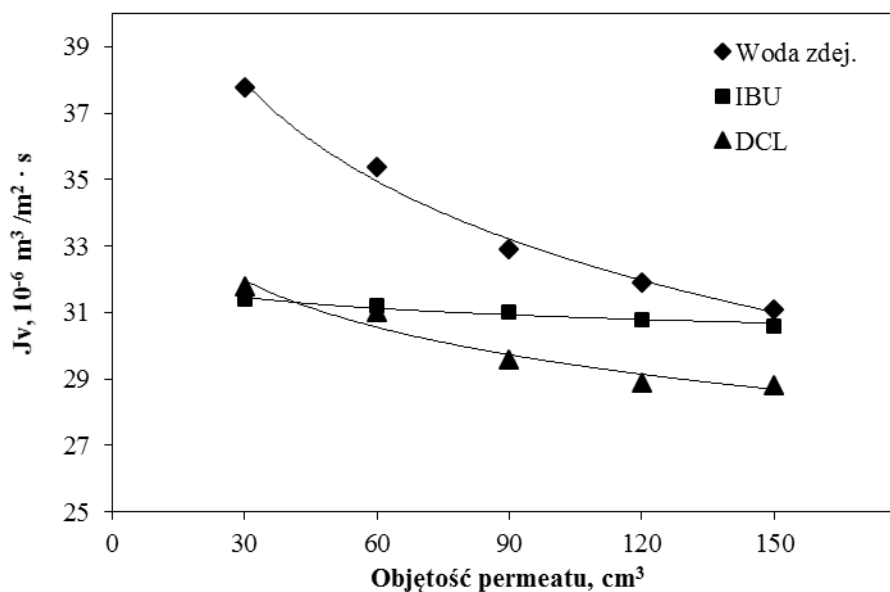
Rysunek 2. Zmiana wartości strumienia permeatu J_v w trakcie filtracji dla $\Delta P = 1$ MPa i membrany DK

Źródło: Opracowanie własne



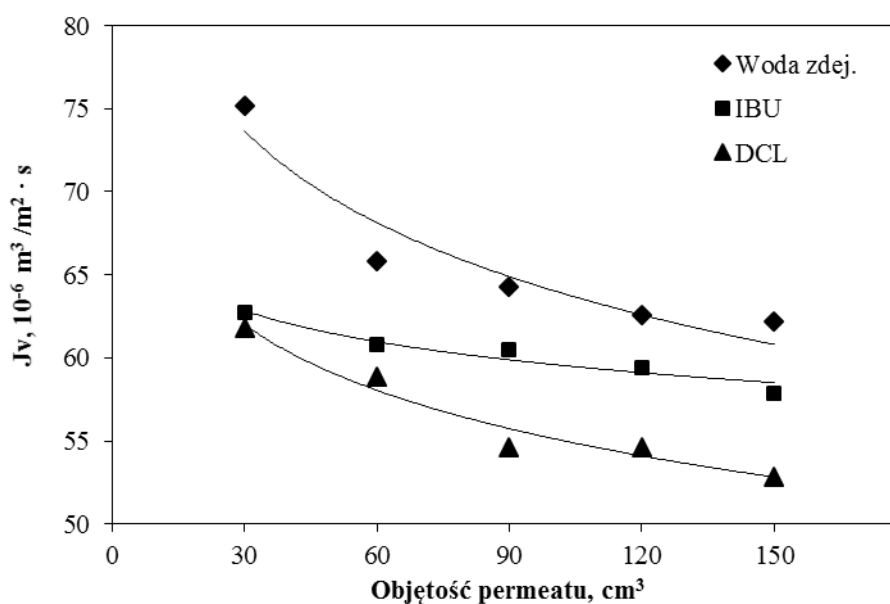
Rysunek 3. Zmiana wartości strumienia permeatu J_v w trakcie filtracji dla $\Delta P = 2$ MPa i membrany DK

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 4. Zmiana wartości strumienia permeatu J_v w trakcie filtracji dla $\Delta P = 1$ MPa i membrany NF-270

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Zmiana wartości strumienia permeatu J_v w trakcie filtracji dla $\Delta P = 2$ MPa i membrany NF-270

Źródło: Opracowanie własne

Parametry fizykochemiczne określone w trakcie filtracji roztworów modelowych zawierających badane niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne na membranie NF-270 oraz DK przy ciśnieniu 1 MPa oraz 2 MPa zestawiono w tabelach 4-6. Natomiast stopnie usunięcia farmaceutyków określone na podstawie pomiarów chromatograficznych oraz na podstawie obniżenia stężenia ogólnego węgla organicznego zaprezentowano graficznie na rysunkach od 6 do 10.

Tabela 4. Zmiany parametrów roztworów modelowych zawierających diklofenak (membrana NF-270)

Ciśnienie	Objętość permeatu [cm ³]	Czas filtracji [min]	pH	Przewodność [μS/cm]
1 MPa	30	4,08	6,5	11,63
	60	8,37	6,46	10,18
	90	13,17	6,24	8,24
	120	18,04	6,16	7,73
	150	22,49	6,11	6,95
2 MPa	30	2,1	6,83	6,10
	60	4,41	6,78	5,93
	90	7,14	6,26	3,86
	120	9,52	6,25	3,52
	150	12,29	6,07	3,47

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5. Zmiany parametrów roztworów modelowych zawierających ibuprofen (membrana NF-270)

Ciśnienie	Objętość permeatu [cm ³]	Czas filtracji [min]	pH	Przewodność [μS/cm]
1 MPa	30	4,25	6,75	6,06
	60	8,33	6,6	5,51
	90	12,42	6,49	4,45
	120	16,57	6,37	4,15
	150	21,1	6,34	3,69
2 MPa	30	2,07	6,87	11,04
	60	4,37	6,61	5,92
	90	6,41	6,44	4,78
	120	8,59	6,26	3,51
	150	11,21	6,17	3,37

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 6. Zmiany parametrów roztworów modelowych zawierających diklofenak (membrana DK)

Ciśnienie	Objętość permeatu [cm ³]	Czas filtracji [min]	pH	Przewodność [μS/cm]
1 MPa	30	12,48	6,54	8,62
	60	25,59	6,27	6,34
	90	39,04	5,94	5,87
	120	52,09	5,85	5,07
	150	65,05	5,79	4,85
2 MPa	30	5,5	6,92	11,53
	60	11,43	6,65	7,22
	90	17,41	6,51	7,08
	120	23,45	6,42	5,53
	150	29,44	6,34	4,78

Źródło: Opracowanie własne

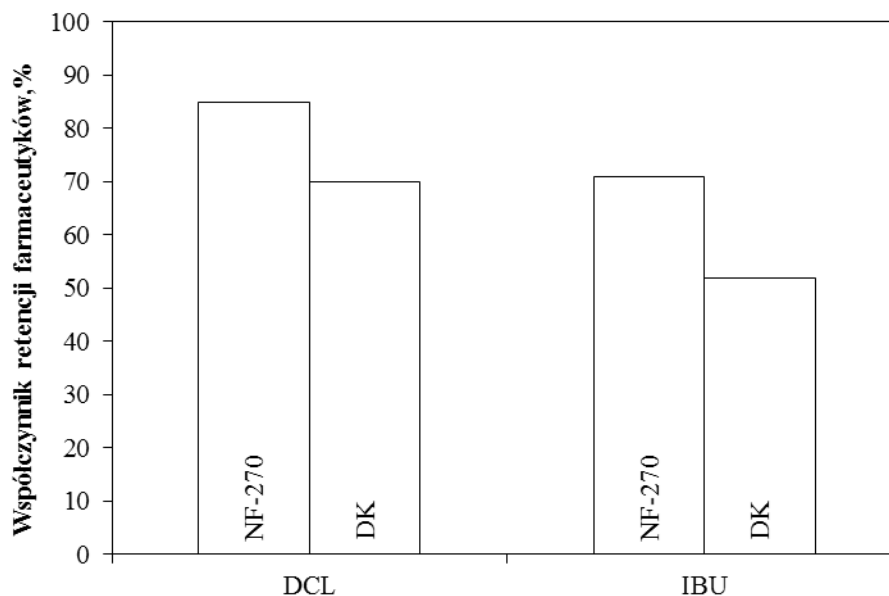
Tabela 7. Zmiany parametrów roztworów modelowych zawierających ibuprofen (membrana DK)

Ciśnienie	Objętość permeatu [cm ³]	Czas filtracji [min]	pH	Przewodność [μS/cm]
1 MPa	30	12,45	6,62	10,71
	60	26,03	6,55	10,64
	90	39,2	6,47	10,32
	120	52,38	6,34	7,98
	150	66,08	6,24	8,63
2 MPa	30	5,42	6,79	6,53
	60	11,32	6,61	5,84
	90	17,31	6,52	4,8
	120	23,46	6,39	4,7
	150	29,44	6,27	4,66

Źródło: Opracowanie własne

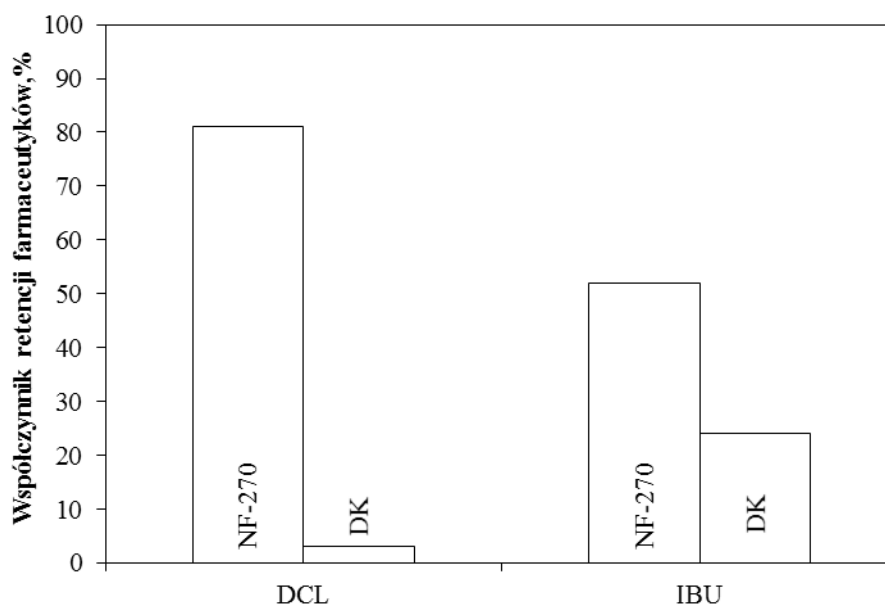
Zarówno w przypadku filtracji roztworu modelowego zawierającego ibuprofen jak i diklofenak zaobserwowano obniżenie pH w odniesieniu do roztworu nadawy. Zjawisko te

bezpośrednio związane jest z usunięciem farmaceutyków, który stosowano pod postacią soli sodu. W procesie nanofiltracji obniżeniu uległa również wartość przewodności wł. roztworów.



Rysunek 6. Stopień usunięcia związków farmaceutycznych z wody zdejonizowanej przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 1$ MPa – pomiar chromatograficzny

Źródło: Opracowanie własne



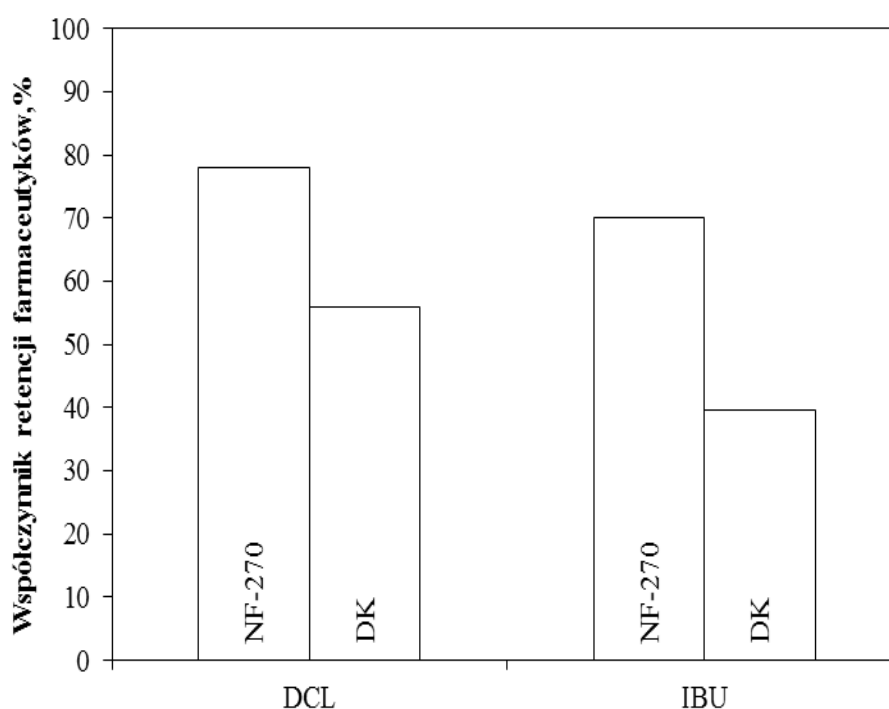
Rysunek 7. Stopień usunięcia farmaceutyków z wody zdejonizowanej przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 2$ MPa – pomiar chromatograficzny

Źródło: Opracowanie własne

Najwyższe wartości stopnia usunięcia zarówno diklofenaku jak i ibuprofenu z wody modelowej odnotowano dla membrany NF-270 (rys. 6). Dla ciśnienia transmembranowego równego 1 MPa wynosiły one odpowiednio 85% i 71%. Wraz ze

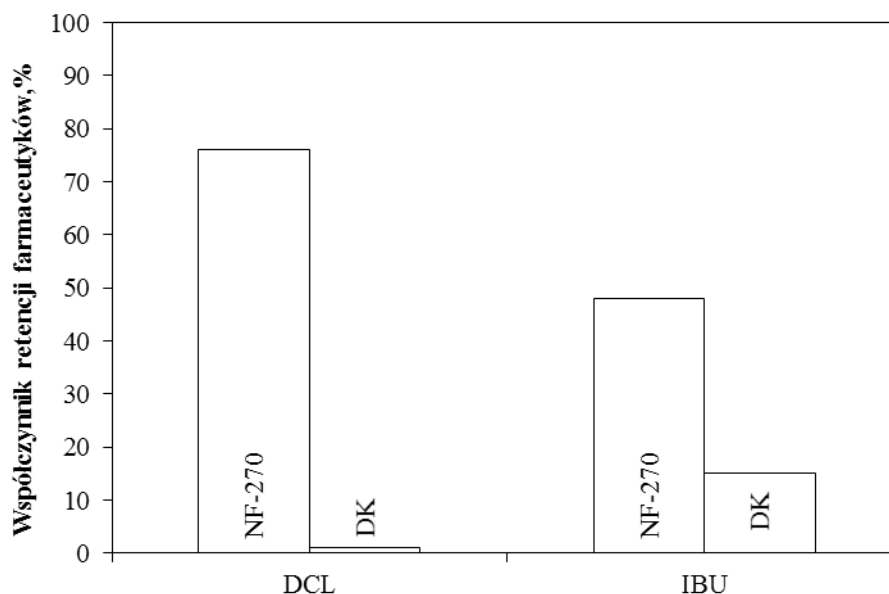
wzrostem ciśnienia zaobserwowano obniżenie efektywności usunięcia związków farmaceutycznych (DCL – 81%, IBU – 52%). Dobór ciśnienia w trakcie prowadzenia procesu nanofiltracji ma więc istotny wpływ na stopień usunięcia badanych farmaceutyków z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Wyższy stopień usunięcia DCL w porównaniu z IBU związany jest z jego wyższą hydrofobowością o czym dowodzi wartość współczynnika podziału pomiędzy fazą n-oktalanową a wodą ($\log K_{ow}$). Wraz ze wzrostem hydrofobowości związku wzrasta również stopień jego retencji w trakcie procesu nanofiltracji.

Zaskakujące są wyniki uzyskane podczas filtracji roztworu modelowego na membranie DK przy ciśnieniu transmembranowym 2 MPa (rys 7.). Stopień usunięcia DCL w trakcie filtracji prowadzonej na membranie DK przy ciśnieniu transmembranowym równym 2 MPa wyniósł zaledwie 3%, natomiast dla IBU nie przekroczył on 24%. Zjawisko to mogło być spowodowane wytworzeniem warstwy polaryzacyjnej przy powierzchni membrany, która przyczyniła się do gwałtownego obniżenia retencji związków [20]. Obniżenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń było związane głównie ze wzrostem ich stężenia w pobliżu powierzchni membrany.



Rysunek 8. Stopień usunięcia farmaceutyków z wody zdejonizowanej przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 1$ MPa – pomiar OWO

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Stopień usunięcia farmaceutyków z wody zdejonizowanej przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 2$ MPa – pomiar OWO

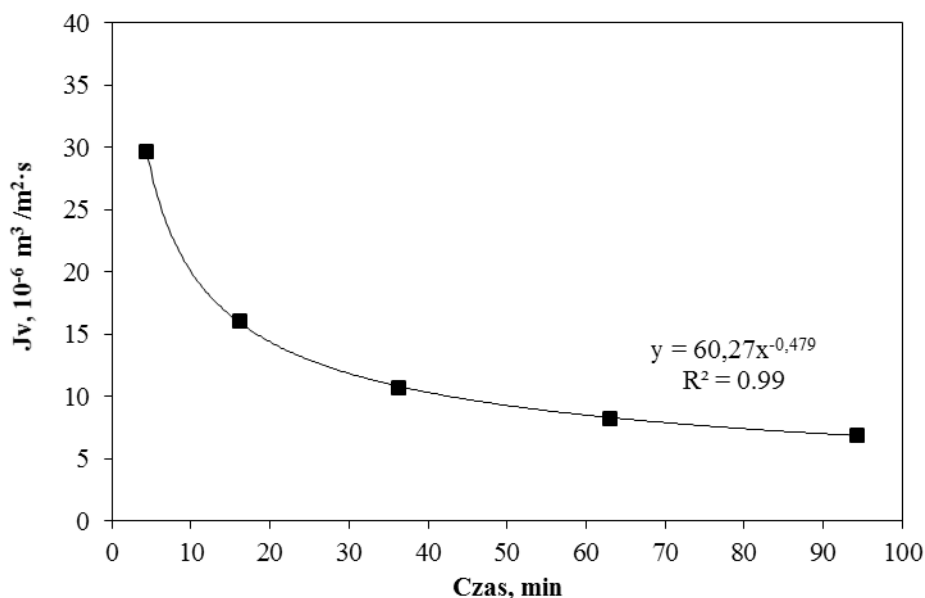
Źródło: Opracowanie własne

Przeprowadzony pomiar stężenia OWO dla rozpuszczonych próbek wody potwierdził również usunięcie związków farmaceutycznych (rys 8 i 9). Wyznaczone wartości stopnia usunięcia przedmiotowych związków bardzo dobrze korespondowały z wynikami uzyskanymi dla pomiaru chromatograficznego. Różnice w stopniu usunięcia związku uzyskane na podstawie pomiarów wykonanych z użyciem metody chromatograficznej i pomiaru stężenia OWO były prawdopodobnie związane z większą czułością metody chromatograficznej.

Do dalszych badań dotyczących filtracji syntetycznego odpływu zawierającego DCL i IBU zastosowano membranę NF-270 oraz porównawczo membranę DK przy ciśnieniu transmembranowym procesu wynoszącym 2 MPa.

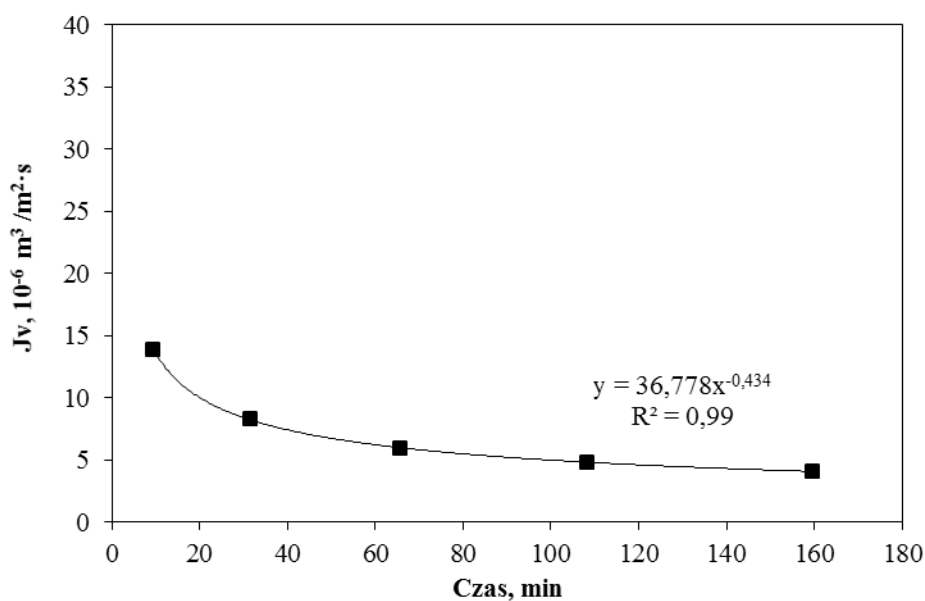
5.2. Efektywność procesu nanofiltracji i stopień usunięcia związków farmaceutycznych z syntetycznego odpływu

W trakcie filtracji syntetycznego odpływu zaobserwowano znaczne obniżenie się wartości objętościowego strumienia permeatu J_v w czasie, który dla membrany NF-270 i DK obniżył się kolejno do wartości poniżej $7 \cdot 10^{-6}$ i $4 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s (rys. 10 i 11). Zjawisko to związane jest z blokowaniem porów membrany. W trakcie transportu przez membranę generowane są dodatkowe opory filtracji poza oporem samej membrany wywołane osadzaniem się na powierzchni membrany związków organicznych i nieorganicznych.



Rysunek 10. Zależność strumienia permeatu ścieków oczyszczonych od czasu filtracji ciśnieniowej - membrana NF-270

Źródło: Opracowanie własne

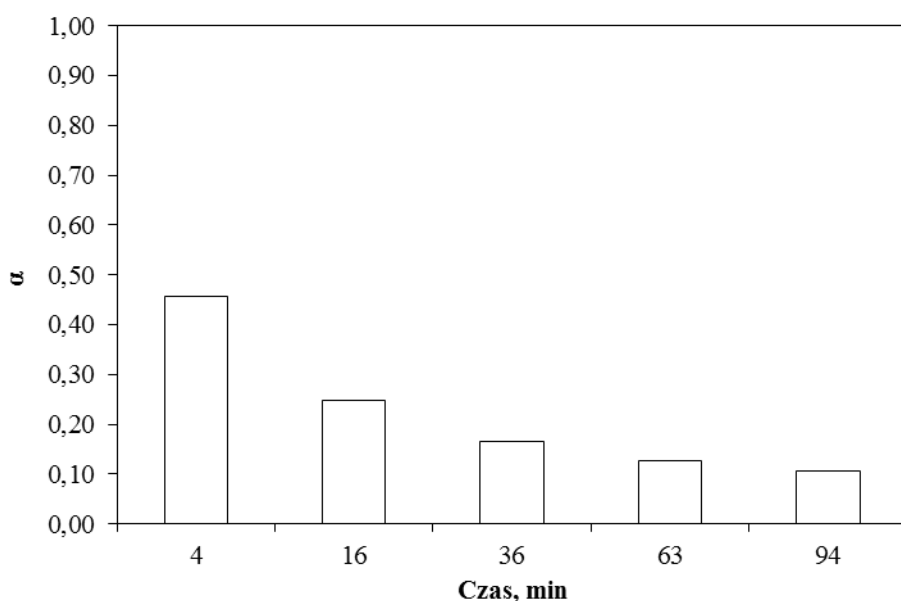


Rysunek 11. Zależność strumienia permeatu ścieków oczyszczonych od czasu filtracji ciśnieniowej - membrana DK

Źródło: Opracowanie własne

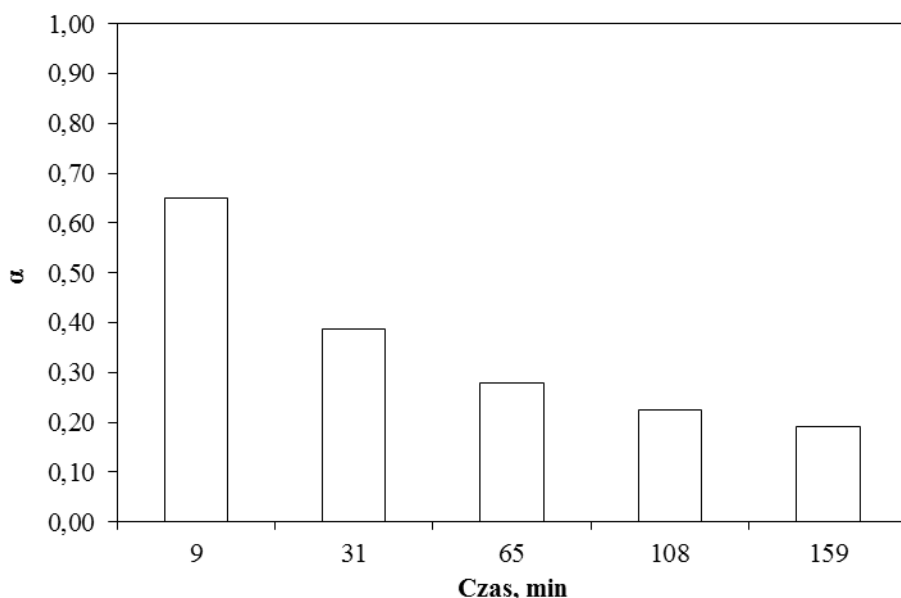
Obniżenie się wartości względnego objętościowego strumienia permeatu α zarówno dla membrany NF-270 jak i DK (rys. 12 i 13) potwierdza zanieczyszczenie powierzchni membrany związkami organicznymi wywołującymi zjawisko foulingu. Przyczynia się ono do zwiększenia intensywności procesu adsorpcji mikrozanieczyszczeń organicznych w tym związków farmaceutycznych i ogranicza ich proces dyfuzji przez membranę [37], co poskutkowało

wzrostem stopnia usunięcia badanych związków farmaceutycznych obecnych w modelowym odpływie (rys. 10). Nie można także wykluczyć występowania zjawiska skalingu z uwagi na to, że roztwór modelowy zawierał również sole.



Rysunek 12. Zależność względnego objętościowego strumienia permeatu α od czasu filtracji - membrana NF-270

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 13. Zależność względnego objętościowego strumienia permeatu α od czasu filtracji - membrana DK

Źródło: Opracowanie własne

Zmiany parametrów syntetycznego odpływu zawierającego badane związki farmaceutyczne odnotowane w trakcie filtracji przez membranę NF-270 i DK przy ciśnieniu transmembranowym 2 MPa zestawiono w tabeli 8. W trakcie prowadzenia procesu nanofiltracji

zarówno w przy użyciu membrany NF-270 jak i DK nie zaobserwowano wyraźnej tendencji zmiany wartości pH jak miało to miejsce w trakcie filtracji roztworów sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej. Wartość przewodności po przefiltrowaniu 30 cm³ syntetycznego odpływu dla membrany DK i NF-270 obniżyła się kolejno o 64 i 51%. Świadczy to o zatrzymaniu związków nieorganicznych w początkowej fazie filtracji na powierzchni membrany. Dalsze prowadzenie procesu skutkowało przedostawaniem się jonów jednowartościowych jak np. jonów chlorkowych przez powierzchnię membrany, co odzwierciedla wzrost przewodności permeatu.

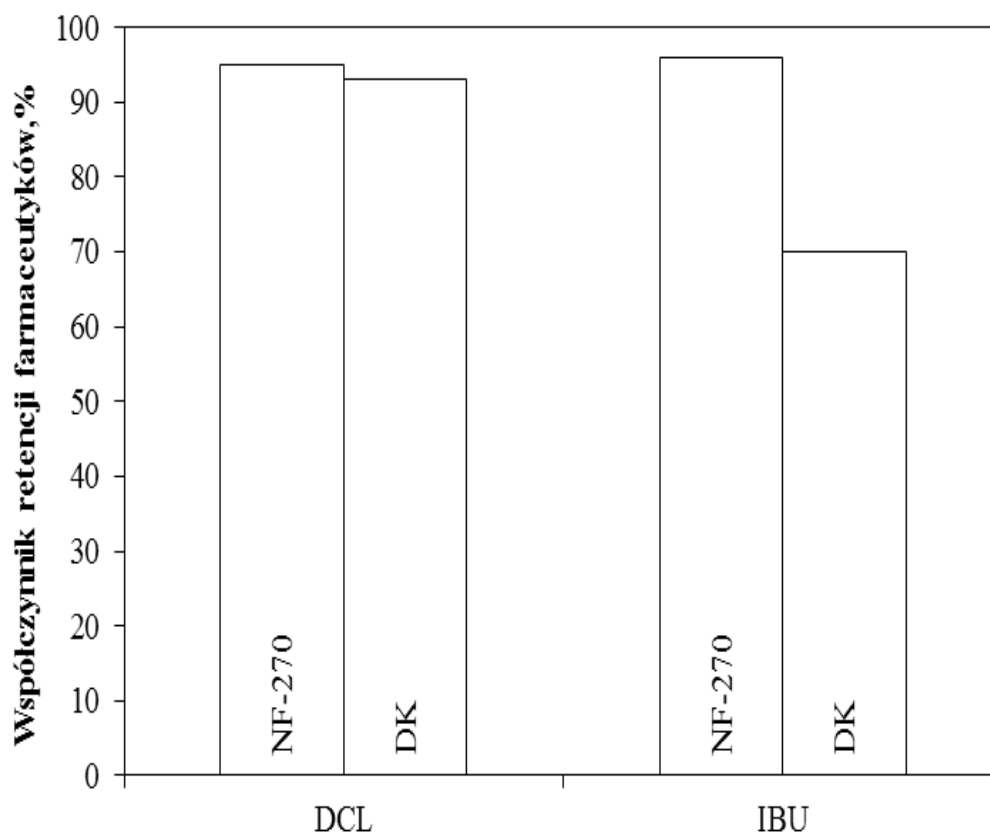
Tabela 8. Charakterystyka fizykochemiczna syntetycznego odpływu z dodatkiem IBU i DCL po procesie nanofiltracji

Rodzaj membrany	Objętość permeatu [cm ³]	Czas filtracji [min]	pH	Przewodność [μS/cm]
DK	30	9,34	6,54	0,275
	60	31,29	7,09	0,571
	90	65,45	7,16	0,599
	120	108,25	7,18	0,610
	150	159,49	7,07	0,633
NF- 270	30	4,38	6,47	0,382
	60	16,18	6,70	0,613
	90	36,29	6,79	0,640
	120	63,06	6,83	0,642
	150	94,32	6,87	0,643

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki uzyskane w trakcie pomiaru chromatograficznego wykazały, że proces nanofiltracji roztworu ścieków modelowych pozwolił na wzrost stopnia obniżenia zarówno stężenia DCL jak i IBU (rys. 14). Filtracja prowadzona na membranie NF-270 podobnie jak w przypadku roztworów na bazie wody zdejonizowanej charakteryzowała się znacznie wyższym stopniem usunięcia obu farmaceutyków przekraczającym 95%. Stopień usuwania leków podczas filtracji syntetycznego odpływu osiągnął wyższe wartości w porównaniu do tych, które uzyskanych w trakcie filtracji wody zdejonizowanej. Zjawisko to może być spowodowane np. zachodzącymi reakcjami kompleksowania między

mikrozanieczyszczeniami, a wysokocząsteczkowymi substancjami organicznymi obecnymi w badanym roztworze w postaci bulionu suchego odżywczego i peptonu kazeinowego. Kompleksy te zostają w większym stopniu zatrzymane, niż poszczególne pojedyncze związki farmaceutyczne. Nie można również wykluczyć wpływ różnych zjawisk zachodzących w pobliżu powierzchni membrany (np. fouling i/lub skaling) na stopień usunięcia związków farmaceutycznych. Szczególnie ze względu na obniżenie o około 87% wartości strumienia permeatu w trakcie filtracji syntetycznego odpływu.

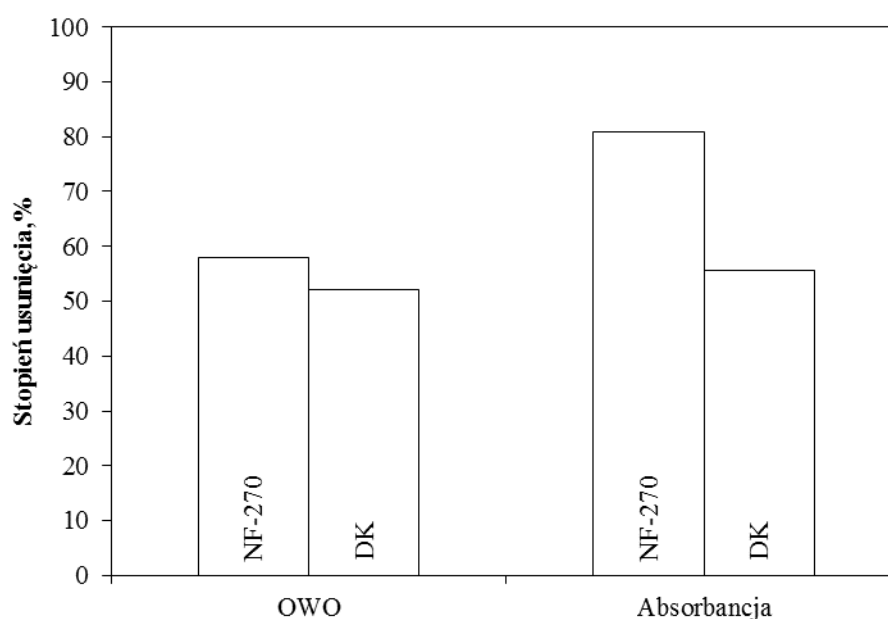


Rysunek 14. Wpływ rodzaju membrany na stopień usunięcia farmaceutyków z syntetycznego odpływu

Źródło: Opracowanie własne

Membrana DK oraz NF-270 skutecznie usuwała substancje organiczne o czym świadczy obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego w odpływie syntetycznym po procesie nanofiltracji (rys. 15). Stężenie OWO podczas filtracji na membranie DK obniżyło się o 53%, a w przypadku membrany NF-270 zaobserwowano obniżenie się wartości tego parametru o ponad 58%.

Poprzez pomiar absorbancji określono zawartość związków organicznych w badanych próbkach po procesie nanofiltracji. W przypadku obydwóch membran nastąpiło obniżenie absorbancji w porównaniu do nadawy (rys. 15). Oznacza to, że membrany w znacznym stopniu zatrzymały związki organiczne zawarte w badanym roztworze.



Rysunek 15. Wpływ rodzaju membrany na obniżenie stężenia OWO oraz wartości absorbancji

Źródło: Opracowanie własne

Wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń ścieków wyrażone przez pomiar OWO oraz absorbancji nie odpowiadają w przypadku roztworów zawierających inne domieszki organiczne bezpośrednio stopniowi usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych dowodzą o ogólnej skuteczności badanego procesu.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących efektywności usuwania wybranych związków farmaceutycznych w procesie nanofiltracji wysunięto następujące wnioski:

1. Skuteczność usuwania farmaceutyków jak i wydajność procesu zależą od rodzaju membrany nanofiltracyjnej. Wydajność obu przebadanych membran określona w trakcie filtracji wody zdejonizowanej wzrastała wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego w przyjętym zakresie od 1 do 2 MPa. Wyższe wartości strumienia obserwowano dla membrany NF-270 niż DK.
2. Membrana NF-270 zarówno w przypadku filtracji roztworów na bazie wody zdejonizowanej jak i syntetycznego odpływu charakteryzowała się znacznie wyższą skutecznością usuwania DCL i IBU.

3. Efektywność procesu zależy od składu fizykochemicznego badanych roztworów. Obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych wspomaga proces usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych.
4. W trakcie filtracji modelowego odpływu zaobserwowano obniżenie wartości względnego objętościowego strumienia permeatu α dla obu membran na skutek występowania niekorzystnego zjawiska foulingu. Nie można również wykluczyć współwystępowania zjawiska skalingu.

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2011 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
2. Wniosek Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w odniesieniu do substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
3. Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A.: *Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym*, Proceedings of ECOpole, 5, 2011, 147.
4. Dębski J., Kot-Wasik A., Namieśnik J.: *Pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku - przemiany, stężenia, oznaczanie*, Towarzystwo Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 10(8), 2003, 723-750.
5. Pharma Expert: *PharmaExpert podsumowuje rynek farmaceutyczny listopad 2014* (z dnia 27.12.2014)
http://www.pharmaexpert.pl/media-files/PharmaExpert_podsumowuje_rynek_farmaceutyczny___listopad_2014.pdf
6. Guzik U., Hupert-Kocurek K., Mazur A., Wojcieszynska D.: *Biotransformacja wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w środowisku*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 46, 2013, 105-112.
7. Sosnowska K., Styszko K., Gołaś J.: *Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia*, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Katedra Nauk o Środowisku w Energetyce, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2009.
8. Mompelat S., Le Bot B., Thomas O.: *Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water*, Environment International, 35, 2009, 803–814.

9. Ternes T.A., Meisenheimer M., Mc Dowell D., Bauch H.J., Haist-Gulde B., Preus G., Wilme U., Zulei-Seibert N., *Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*, Environmental Science and Technology, 36, 2002, 3855–3863.
10. Bielińska M., Nałęcz- Jawecki G.: *Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego lekami. I: Ocena toksyczności trzech fluorochinolonów dla rzęsy drobnej Lemna Minor*, Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego, Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, 4, 2009, 24-30.
11. Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D.: *Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout*, Aquatic Toxicology, 68, 2004, 145-150.
12. Triebkorn R., Casper H., Heyd A., Eikemper R., Kohler H.R., Schwaiger J.: *Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout*, Aquatic Toxicology, 68, 2004, 151-166.
13. Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R., Hitzfeld B., *Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario)*, Aquatic Toxicology, 75, 2005, 53-64.
14. Diniz M.S., Salgado R., Pereira V.J., Carvalho G., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P.: *Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (Danio rerio)*. Science of The Total Environment, 505, 2015, 282–289.
15. DeLorenzo M.E., Fleming J.: *Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species Dunaltella terttolecta*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 54, 2008, 203-210.
16. Flippin J.L., Huggett D., Foran C.M.: *Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, Oryzias latipes*, Aquatic Toxicology, 81, 2007, 73-78.
17. De Lange H.J., Noordoven W., Murk A.J., Lurling M., Peeters E.T.H.M.: *Behavioural responses of Gammarus pulex (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals*, Aquatic Toxicology, 78, 2006, 209-216.
18. Pomati F., Netting A.G., Calmari D., Neilan B.A.: *Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of Synechocysts sp. and Lemna minor*, Aquatic Toxicology, 67, 2004, 387–396.
19. Ferrari B., Paxéus N., Giudice R.L., Pollio A., Garric J.: *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 55, 2003, 359–370.

20. Dudziak M., Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
21. Deegan A.M., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., Morrissey A.: *Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8, 649–666.
22. Snyder S.A., Adham S., Redding A.M., Cannon F.S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E.C., Yoon Y.: *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*, Desalination, 2007, 202, 156–181.
23. Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F., Barcelò D.: *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment*, Water Research, 2008, 42, 3601–3610.
24. Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Removal of selected pharmaceutical compounds from the simulated municipal secondary effluent using the nanofiltration process*, w: Membranes and membrane processes in environmental protection. Pod red. M. Bodzek, J. Pelczara. Lublin: Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, 2014, 219-228.
25. Głazowska J., Jaszczołt M.: *Procesy membranowe - instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych*, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gdańsk 2012.
26. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
27. Bodzek M.: *Techniki membranowe - usuwanie domieszek i zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska wodnego*, XII Ogólnopolska Szkoła Membranowa 2012 (z dnia 23.12.2014)
<http://www.chem.umk.pl/ptmem/XII%20Ogólnopolska%20Szkoła%20Membranowa%20012%20-%20Bodzek.docx>
28. Gholami M., Mirzaei R., Kalantary R. R., Sabzali A., Gatei F.: Performance evaluation of reverse osmosis technology for selected antibiotics removal from synthetic pharmaceutical wastewater. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering 2012, 9-19.
29. Heberer T., Feldmann D.: *Removal of Pharmaceutical Residues from Contaminated Raw Water Sources by Membrane Filtration*, w: Pharmaceutical in the Environment, Springer, Berlin-Heidelberg, 2008, 427-453.
30. Dudziak M., Bodzek M.: *Możliwość wykorzystania nanofiltracji do usuwania estrogenów z roztworów wodnych*, Ochrona Środowiska, 2, 2005, 9-12.

31. Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E., Yoon J.: *Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes*, Desalination, 202, 2007, 16–23.
32. Kimura K., Amy G., Drewes J., Heberer T., Kim T-U., Watanabe Y.: *Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes*, Journal of Membrane Science, 227, 2003, 113–121.
33. Nghiem L.D., Schäfer A.I., Elimelech M.: *Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes*, Environmental Science and Technology, 39 (2005) 7698–7705.
34. Vergili I.: *Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources*. Journal of Environmental Management, 127, 2013, 177-187.
35. Bohdziewicz J., Kamińska G., Kudlek E.: *Wpływ stopnia odzysku permeatu na wydajność i efektywność nanofiltracyjnego doczyszczania ścieków komunalnych*. Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska I Architektury Journal Of Civil Engineering, Environment And Architecture, 30, 2013, 117-127.
36. Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Oznaczanie pozostałości leków w środowisku wodnym z wykorzystaniem techniki HPLC (UV) i GC-MS (EI)*, w: Chromatografia jonowa 2014. Pod red. Michalskiego R., Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 2014, 250-262.
37. Agenson K.O., Urase T.: *Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications*, Separation and Purification Technology, 55, 2007, 147–156.

mgr inż. Edyta Kudlek¹, inż. Ksenia Kowalska, dr hab. inż. Mariusz Dudziak,
prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: ¹edyta.kudlek@polsl.pl

Fotokatalityczne utlenianie wybranych niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w wodach powierzchniowych

Słowa kluczowe: *diklofenak, ibuprofen, fotokataliza, leki w wodach powierzchniowych*

Streszczenie: W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się niemonitorowanym dotychczas mikrozanieczyszczeniom organicznym obecnym w środowisku wodnym, a między innymi związkom farmaceutycznym i środkom higieny osobistej. Głównym źródłem tych substancji są ścieki z przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego oraz ścieki bytowe. Problem obecności specyfików farmakologicznych w środowisku nasila się szczególnie ze względu na rosnącą ich produkcję i coraz wyższe, nadmierne spożycie leków dostępnych bez recepty. Na szczególną uwagę zasługuje najpowszechniej występująca w środowisku wodnym grupa leków dostępnych bez recepty. Zaliczamy do nich między innymi niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, do których należy m.in. diklofenak i ibuprofen. Związki farmaceutyczne uznawane za substancje wysoko reaktywne biologicznie, które mogą negatywnie oddziaływać na ekosystem wodny oraz na zdrowie człowieka. W związku z brakiem konkretnych danych toksykologicznych konieczna stała się ich całkowita eliminacja z wód powierzchniowych.

Klasyczne metody uzdatniania wody oparte głównie na procesach sorpcji czy koagulacji nie zapewniają osiągnięcia zadowalających stopni usunięcia farmaceutyków oraz ich metabolitów. Obecnie alternatywą dla tych rozwiązań są między innymi technologie obejmujące ciśnieniowe techniki membranowe jak nanofiltrację oraz zaawansowane procesy utleniania np. fotokatalizę. Skuteczności procesu fotokatalizy podyktowana jest doborem parametrów operacyjnych i warunków prowadzenia procesu, do których zaliczamy: czas trwania procesu, długość fali naświetlania, rodzaj katalizatora oraz odczyn środowiska reakcji utleniania.

W niniejszej pracy omówiono skuteczność procesu fotokatalizy w usuwaniu z wody modelowej oraz rzeczywistej wody powierzchniowej mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych. Do badań wybrano związki należące do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych tj. diklofenak, będący pochodną kwasu aminofenylooctowego oraz ibuprofen, sklasyfikowany jako pochodna kwasu propionowego. Proces fotokatalitycznego utleniania prowadzono w obecności tlenku cynku jako katalizatora. W badaniach wstępnych wyznaczono wpływ dawki katalizatora na stopień usunięcia farmaceutyków. Ich stężenie oceniono przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym (GC-MS) z jonizacją elektronową (EI) poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej (SPE) oraz w oparciu o pomiary absorbancji w UV i stężenia ogólnego węgla organicznego.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastosowania procesu fotokatalizy do skutecznego usuwania farmaceutyków z wód powierzchniowych.

1. Wstęp

Od kilkunastu lat pojawiają się w środowisku wodnym dotychczas niemonitorowane zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego. Zalicza się do nich między innymi występujące głównie w wodach powierzchniowych mikrozanieczyszczenia o bardzo niskim poziomie stężeń (od ng/dm^3 do $\mu\text{g/dm}^3$). Mikrozanieczyszczenia. Coraz częściej ich obecność potwierdza się również w wodach podziemnych stanowiących jedno z podstawowych źródeł wody pitnej [1,2]. Nawet najmniejsze ilości tych substancji mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzi i ekosystemów [3]. Obecność mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym zaburza równowagę biologiczną oraz hamuje procesy samooczyszczania wód naturalnych.

Wyodrębnia się dwie podstawowe grupy mikrozanieczyszczeń: organiczne i nieorganiczne. Do pierwszej zalicza się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), substancje powierzchniowo czynne (SPC), pestycydy, estry, alkohole i aktywne farmaceutyki, jak antybiotyki, niesteroidowe leki przeciwzapalne i przeciwbólowe, leki przeciwdrgawkowe oraz farmaceutyki o estrogenicznej aktywności biologicznej [1,2].

Mikrozanieczyszczenia nieorganiczne stanowią głównie metale ciężkie i radionuklidy. Należy zaliczyć do nich również domieszki, które pierwotnie nie są toksyczne, jednak ta cecha ta ujawnia się dopiero w kontakcie z innymi związkami obecnymi w wodzie [1,3].

2. Mikrozanieczyszczenia farmaceutyczne

Problem obecności farmaceutyków w środowisku wodnym nasila się obecnie szczególnie ze względu na rosnącą ich produkcję i coraz wyższe, nadmierne spożycie leków dostępnych bez recepty. Ich główne źródła to ścieki z przemysłu farmaceutycznego oraz ścieki komunalne.

Farmaceutyki najczęściej dostają się do ścieków komunalnych z powodu wyrzucania niewykorzystanych i przeterminowanych leków do toalet oraz ze ściekami szpitalnymi. Ze względu na trudnobiodegradowalny charakter nie są całkowicie eliminowane w tradycyjnych oczyszczalniach ścieków. Część z nich dostaje się do środowiska wodnego wraz ze ściekami oczyszczonymi lub zaadsorbowane na kłaczkach osadu czynnego opuszczają oczyszczalnię wraz z osadem ściekowym wykorzystywanym w rolnictwie jako nawóz. Następnie z gruntów rolnych poprzez spływy powierzchniowe przedostają się one do wód powierzchniowych. Analogiczną sytuację obserwuje się na składowiskach śmieci, dokąd często

trafiają leki niewykorzystane i nieodpowiednio zabezpieczone [4].

Kolejnymi źródłami zanieczyszczania wód farmaceutykami są między innymi: leki wydalone przez zwierzęta hodowlane, wody infiltracyjne pochodzące z terenów cmentarzy, ścieki przemysłowe jak również ścieki pochodzące z nielegalnych wytwórni leków [4].

2.1. Konsumpcja farmaceutyków w Polsce

Wyniki raportów Periodic Monitoring Report Publications z roku 2006 wskazują na fakt, że przemysł farmaceutyczny w Polsce osiągnął wartość 20,4 miliarda zł. Statystyczny Polak kupował rocznie 29 opakowań różnych leków [5]. W roku 2011 w Polsce zakupiono prawie dwa miliardy tabletek zawierających substancje przeciwbólowe, między innymi takie, jak ibuprofen, czy diklofenak, w tym 157 mln na receptę, a aż 1,437 mld bez recepty. Polacy w rankingu ilości leków spożywanych na mieszkańca są na drugim miejscu w Europie po mieszkańcach Francji. Jak wynika z badań przeprowadzonych w kraju, aż 2% ludności spożywa leki przeciwbólowe codziennie [4].

Na podstawie danych z Instytutu Leków w Warszawie, w 2000 roku w Polsce spożycie leków zawierających ibuprofen wyniosło 58 ton, podczas gdy spożycie diklofenaku w Polsce w tym samym roku kształtowało się na poziomie 21 ton. Dane te dotyczą jedynie konsumpcji leków wydawanych z przepisu lekarza [3].

Spożywane farmaceutyki są wydalone z organizmu w postaci niezmienionej lub w postaci metabolitów i trafiają do ścieków komunalnych. Niestety tradycyjne technologie oczyszczania ścieków oparte na procesach biologicznych nie pozwalają na całkowite ich usunięcie w związku z czym specyfiki te wraz ze ściekami oczyszczonymi dostają do odbiorników wodnych.

2.2. Metody usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych z wody

Jak wiadomo do eliminacji substancji refrakcyjnych z wody i ścieków coraz częściej stosowane są metody pogłębionego utleniania i ciśnieniowe techniki membranowe. Zaawansowane metody utleniania bazują na wykorzystaniu zdolności wolnych rodników hydroksylowych do intensyfikacji procesu utleniania zanieczyszczeń. W ostatnich latach popularność zyskuje fotokatalityczna degradacja mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, w tym niesteroidowych leków przeciwzapalnych. W procesie tym wykorzystuje się promieniowanie UV oraz fotokatalizatory, do których należą tlenki oraz siarczki metali: ditlenek tytanu, tlenek cynku, ditlenek cyny, siarczki cynku i siarczki kadmu. Naświetlanie fotokatalizatorów prowadzi do tworzenia rodników hydroksylowych ($\text{OH}^\bullet$), które między innymi utleniają cząsteczki związków organicznych aktywnych farmaceutycznie [6,7].

Badania prowadzone nad fotodegradacją wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym z wykorzystaniem jako fotokatalizatora ditlenku tytanu oraz czasu naświetlania 60 minut wykazały, że efektywność degradacji niesteroidowych leków przeciwzapalnych takich jak ibuprofen i kwas mefenamowy wynosiła odpowiednio 90% i 65%. Zaobserwowano również adsorpcję ibuprofenu na powierzchni ditlenku tytanu jeszcze przed rozpoczęciem naświetlania w skutek czego stężenie leku zmniejszyło się o 30% [7]. Badania prowadzone na modelowych roztworach wodnych zawierających diklofenak pozwoliły na osiągnięcie 90% stopienia jego usunięcia w trakcie 60 min iradiacji promieniami UV w obecności TiO_2 [8].

Oczyszczanie wody zawierającej mikrozanieczyszczenia farmaceutyczne z zastosowaniem procesów membranowych zapewnia wala na praktycznie całkowite wyeliminowanie tego rodzaju zanieczyszczeń ze strumieni wodnych. W badaniach dotyczących separacji mikrozanieczyszczeń estrogenicznych prowadzonych z zastosowaniem odwróconej osmozy i nanofiltracji jako procesów samodzielnych realizowanych w przepływie jednokierunkowym zaobserwowano większy stopień usunięcia badanych związków, sięgający do 90% w procesie odwróconej osmozy w porównaniu z procesem nanofiltracji [9]. Porównując natomiast skuteczność zatrzymania związków estrogenicznych w procesie nanofiltracji w układzie jednokierunkowym i krzyżowym, wykazano, że korzystniejsze wyniki otrzymano podczas prowadzenia procesu w układzie krzyżowym. Prowadzono również badania skuteczności usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w zintegrowanych układach łączących ozonowanie i nanofiltrację oraz utlenianie fotokatalityczne z nanofiltracją. Najkorzystniejsze wyniki obniżenia stężenia związków organicznych uzyskano w systemie sekwencyjnym fotokataliza-nanofiltracja. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń wyniósł ok. 97%. W układzie ozonowanie-nanofiltracja współczynnik retencji kształtował się na poziomie ok. 85%. Uzyskane rezultaty podczas oczyszczania w układzie fotokataliza – nanofiltracja były zbliżone do wyników samodzielnej nanofiltracji. Wykazano również, że wprowadzenie procesu utleniania miało wyraźny wpływ na poprawę wydajności hydraulicznej membrany [9].

Podczas badań realizowanych w Stanach Zjednoczonych [10-12] procesy ciśnieniowej filtracji membranowej z zastosowaniem mikro-, ultra- i nanofiltracji oraz odwróconej osmozy zastosowano w celu usunięcia ze ścieków farmaceutyków oraz produktów higieny osobistej. Badania prowadzono w skali pilotowej i przemysłowej, a substratem badań były ścieki komunalne, odcieki po różnych stopniach oczyszczania oraz wody podziemne, do których wprowadzano określone substancje. Badania wykazały, że procesy mikro- i ultrafiltracji

zatrzymały tylko nieliczne z zanieczyszczeń, natomiast zastosowane procesy nanofiltracji i odwróconej osmozy pozwoliły na usunięcie prawie wszystkich badanych związków.

W badania prowadzonych w Niemczech w okresie od 2001 do 2004 roku [10,13], w celu oczyszczania wody przeznaczonej do picia oraz doczyszczania ścieków, zastosowano trójstopniową instalację obejmującą w końcowym etapie proces odwróconej osmozy. Układ, technologiczny składający się ze wstępnej filtracji na filtrach szczelinowych, następnie nanofiltracji i odwróconej osmozy, oczyszczał wodę pochodzącą z kanału Teltow oraz ścieki z oczyszczalni Ruhleben w Berlinie. Stężenie diklofenaku w wodzie z kanału wynosiło 330 ng/dm^3 i 869 ng/dm^3 w ściekach, ibuprofen występował jedynie w ściekach w stężeniu 87 ng/dm^3 . Instalacja odwróconej osmozy mogła pracować w dwóch układach: jedno- lub dwustopniowym. Otrzymane wyniki oczyszczania wody i ścieków dowodziły, że badane farmaceutyki są już praktycznie całkowicie usuwane w procesie jednostopniowej odwróconej osmozy, a stężenie diklofenaku i ibuprofenu w permeatach po procesie jednostopniowej odwróconej osmozy wynosiło w obu przypadkach poniżej 1 ng/dm^3 . Ilość substancji farmaceutycznych w oczyszczonych ściekach nie przekraczała stężenia 10 ng/dm^3 , natomiast w oczyszczonej wodzie przeznaczonej do picia mikrozanieczyszczenia te nie zostały wykryte.

Tak więc stosowane metody oczyszczania wody i ścieków rozpatrywane w aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych wykazują różną skuteczność.

Obecnie największe lub całkowite usunięcie substancji organicznych aktywnych farmaceutycznie uzyskiwane jest dzięki zastosowaniu technik membranowych. Jednak efektywność tych procesów zależy od właściwości usuwanych substancji, właściwości membran oraz warunków prowadzenia procesów. Wiąże się również z pewnymi ograniczeniami pojawiającymi się w eksploatacji membran, do których zaliczamy przede wszystkim fouling membran. Proces ten przyczynia się do stopniowego spadku wydajności membrany i pogorszenia jakości permeatu. Aby uniknąć tego zjawiska stosowane są zintegrowane układy łączące techniki membranowe z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, utlenianiem czy wstępną filtracją biologiczną [10].

Obecnie celowym wydaje się być konieczność kontynuowania dalszych badań nad udoskonalaniem sposobów eliminacji zanieczyszczeń farmaceutycznych ze środowiska wodnego.

2.3. Podstawy procesu fotokatalizy

Fotokataliza została odkryta w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, a w ostatnich latach dzięki nanotechnologii została rozpowszechniona i znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle.

Proces ten polega na przyspieszeniu reakcji chemicznej pod wpływem światła w obecności fotokatalizatora. Najczęściej stosowanymi fotokatalizatorami są: ditlenek tytanu (TiO_2) i tlenek cynku (ZnO), które mają bardzo dobre właściwości fotokatalityczne. Oznacza to, że w ich obecności pod wpływem światła szybciej zachodzą reakcje chemicznego utleniania zanieczyszczeń. W trakcie procesu fotokatalizy związki organiczne rozpuszczone w wodzie ulegają przemianom chemicznym w obecności fotokatalizatorów w wyniku promieniowania w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego absorbowanego przez fotokatalizator. Fotokatalizatory najczęściej dodawane są do wody w postaci proszku, a proces fotokatalizy przebiega na powierzchni ich ziaren. Pod wpływem światła, którego energia jest równa lub wyższa od wartości energii przerwy energetycznej pomiędzy pasmem elektronów walencyjnych i pasmem elektronów przewodnictwa fotokatalizatora, zachodzi proces absorpcji fotonów i tworzą się pary elektron (e^-) dodatnia dziura elektronowa (h^+) [6,14]. Proces zachodzi tylko w tej części katalizatora, do której dotarły kwanty promieniowania o odpowiedniej energii. Kolejnym etapem jest migracja elektronu i dziury elektronowej na powierzchnię fotokatalizatora, gdzie następuje właściwa reakcja utleniania i redukcji substratów. W przypadku, gdy potencjał redoks powstałej dziury elektronowej jest odpowiednio wysoki oraz na powierzchni fotokatalizatora zostały zaadsorbowane cząsteczki wody, powstają rodniki hydroksylowe. Dzięki nim dochodzi do utlenienia zaadsorbowanych na fotokatalizatorze zanieczyszczeń. Powstałe elektrony łączą się z obecnym w wodzie tlenem, tworząc aktywne formy tlenu, które wywołują reakcje redukcji [15,16].

W czasie fotokatalizy związków organicznych, może dochodzić do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń organicznych z powstaniem ditlenku węgla i wody oraz jonów nieorganicznych. Niestety często możliwe jest powstawanie ubocznych produktów utleniania, które mogą być bardziej toksyczne niż usuwana substancja. Jednak jest to proces nadal dokładnie niezbadany i kosztowny. Pojawia się więc konieczność prowadzenia dalszych badań oceny skuteczności procesu fotokatalizy [6,14].

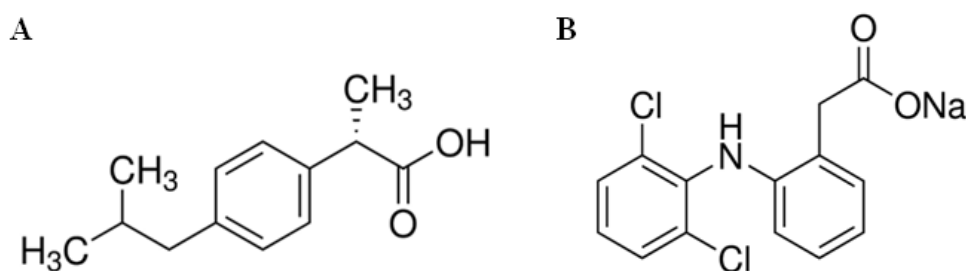
W niniejszej pracy omówiono skuteczność procesu fotokatalizy w usuwaniu z wody modelowej oraz wody powierzchniowej mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych. Do badań wybrano związki należące do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych

i przeciwzapalnych tj. diklofenak, będący pochodną kwasu aminofenylooctowego oraz ibuprofen, sklasyfikowany jako pochodna kwasu propionowego. Proces fotokatalitycznego utleniania prowadzono w obecności tlenku cynku jako katalizatora.

3. Metodyka badań

3.1. Charakterystyka ibuprofenu i diklofenaku

Ibuprofen (IBU) klasyfikowany jest jako pochodna kwasu propionowego [17], natomiast diklofenak (DCL) jest pochodną kwasu aminofenylooctowego występującą najczęściej w specyfikach farmakologicznych w postaci soli sodowej. Synteza tego związku przebiega w sześciu etapach, w których kolejno powstają: 2,6-dwuchloroanilina, N-acetyl,2,6-dwuchloroanilina, N-fenyl,2,6-dwuchloroanilina, N-chloroacetyl-N-fenyl,2,6-dwuchloroanilina, 1-(2,6-dichlorofenyl)-2-indolinon oraz sól sodowa diklofenaku [18]. Wzory strukturalne ibuprofenu i soli sodowej diklofenaku przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Budowa strukturalna ibuprofenu (A) i soli sodowej diklofenaku (B)

Źródło: Katalog Sigma-Aldrich®[19]

3.2. Materiały i odczynniki

Wzorce badanych niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w postaci soli ibuprofenu (IBU) i diklofenaku (DCL) oraz zastosowany katalizator (ZnO) pochodziły z firmy Sigma – Aldrich. Jako czynnik upochadniający wybrano N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich. W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości >99,8% firmy Avantor Performance Materials.

3.3. Proces fotokatalizy

Proces fotokatalitycznego utleniania prowadzono w reaktorze laboratoryjnym firmy Heraeus. Mieszaninę reakcyjną naświetlano przy pomocy średniociśnieniowej lampy zanurzeniowej o mocy 150 W, którą wprowadzano do wnętrza reaktora. Lampa była chłodzona

wodą wodociągową, przepływającą poprzez podwójne ścianki osłony lampy. Badania realizowano w układzie statycznym, w temperaturze pokojowej tj. $21 \pm 1^\circ\text{C}$, przy pH równym 6,00. Zbiornik roboczy reaktora o pojemności 700 cm^3 napowietrzano z intensywnością $0,25\text{ m}^3$ powietrza na godzinę w celu zapewnienia w procesie technologicznym wymaganej ilości tlenu oraz ciągłego mieszania zawartości reaktora, zapobiegającego sedymentacji katalizatora. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 60 min. Najkorzystniejszą stosowaną w badaniach dawkę katalizatora wyznaczono doświadczalnie. Czas kontaktu katalizatora z mieszaniną wodną przed rozpoczęciem procesu irradacji ustalono na 15 min. Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej prowadzono za pomocą zestawu filtracyjnego wyposażonego w filtr ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) z włókien szklanych firmy Millipore, który podłączony był do pompy próżniowej AGA Labor.

3.4. Badane próbki wody modelowej i powierzchniowej

W pracy stosowano wody modelowe przygotowane na bazie wody dejonizowanej oraz wodę powierzchniową, pochodzącą z potoku Czerniaków oraz zbiornika wodnego znajdującego się na granicy miast Zabrze (Maciejów) i Gliwic. Badane wody zawierały ibuprofen i diklofenak. W celu ułatwienia procedury analitycznej, wymagającej zwiększenia dokładności przeprowadzonych pomiarów, zastosowano stężenia mikrozanieczyszczeń przekraczające stężenia środowiskowe.

Odczyn wód modelowych korygowano do $\text{pH} = 6$ przy użyciu $0,1\text{ mol/dm}^3$ HCl oraz $0,1\text{ mol/dm}^3$ NaOH.

Roztwory wodne poddano po uprzednim wprowadzeniu katalizatora (ZnO) procesowi fotokatalitycznego utleniania prowadzono w różnym czasie tj. 0, 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 minut.

3.5. Analizy fizykochemiczne

Pomiar odczynu środowiska reakcji oraz przewodności właściwej dokonywano przy użyciu urządzenia Elmetron CPC-551. Pomiary absorbancji w zakresie światła ultrafioletowego (200-400 nm) realizowano na spektrofotometrze firmy Cecil CE1021. Zawartości węgla organicznego oraz węgla całkowitego wyznaczano na analizatorze węgla i azotu Multi N/C do próbek ciekłych i stałych firmy Analytik Jena.

Stężenie ibuprofenu i diklofenaku w próbkach wody oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego, sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS – pułapka jonowa), model Saturn 2100 T firmy Varian po uprzednim wydzieleniu związków przy pomocy

ekstrakcji SPE.

Wydzielenie substancji farmaceutycznych z matrycy wodnej zostało wykonane przy wykorzystaniu kolumnienek Supelclean™ ENVI-8 o objętościach 6 cm³ i 1,0 g fazy, którą stanowiło złożo oktylosilanowe (C₈). Złożo przed ekstrakcją przemywano 5 cm³ metanolu oraz kondycjonowano wodą dejonizowaną o pH=7. Następnie podawano na kolumnienki ekstrakcyjne 20 cm³ próbki badanej wody. Po zakończonej ekstrakcji złoża osuszano przez 5 min pod próżnią. Ekstrakty eluowano 3 cm³ metanolu i osuszano pod strumieniem azotu. Następnie poddawano je procesowi derywatyzacji za pomocą czynnika upochadniającego – MSTFA i po 35 minutach reakcji w temperaturze 55°C nastrzykiwano na chromatograf. Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLB™ - 5 ms firmy Supelco o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, a program temperaturowy pieca kolumny przedstawiał się następująco: 80°C (8 min), 10°C/min do 300°C (5 min). Pozostałe parametry temperaturowe wynosiły dla injektora 230°C, pułapki jonowej 180°C i źródła jonów 290°C [20].

4. Wyniki i ich omówienie

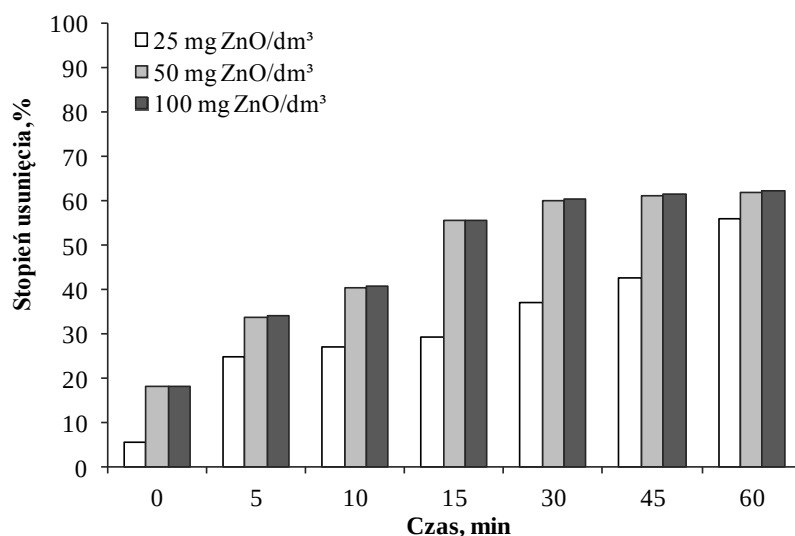
4.1. Woda modelowa

Badania skuteczności usuwania związków farmaceutycznych z wód powierzchniowych w procesie fotokatalizy poprzedzone zostały wyznaczeniem najkorzystniejszej dawki katalizatora ZnO. W tym celu proces utleniania fotokatalitycznego przeprowadzono z wykorzystaniem wody modelowej przygotowanej na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem ibuprofenu oraz diklofenaku, przy użyciu trzech dawek ZnO, tj. 25, 50 i 100 mg/dm³. Przed rozpoczęciem procesu naświetlania roztwory z dodatkiem fotokatalizatora poddano mieszaniu, w czasie 15 min, w celu dokładnego rozprowadzenia katalizatora w całej objętości roztworu oraz zainicjowania procesu adsorpcji badanych mikrozanieczyszczeń na jego powierzchni.

Efektywność usunięcia DCL i IBU określono przy wykorzystaniu pomiaru chromatograficznego, jak też pomiaru absorbancji (długość fali dla DCL $\lambda=274$ nm, a dla IBU $\lambda=276$ nm) i stężenia ogólnego węgla organicznego (TOC). Związki farmaceutyczne stanowiły w badanych roztworach jedyne źródło substancji organicznych, stąd pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego odzwierciedlał ich stopień usunięciach.

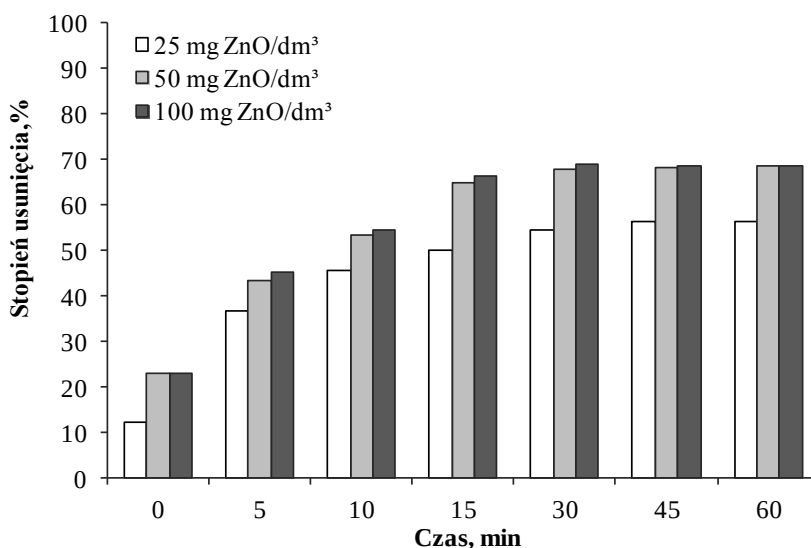
Na rysunku 2 i 3 przedstawiono stopnie usunięcia ibuprofenu oraz diklofenaku uzyskane w trakcie procesów fotokatalizy w obecności trzech dawek ZnO (określone na podstawie pomiarów chromatograficznych). Dla czasu „0 min” przedstawiono stopnie usunięcia badanych związków farmaceutycznych uzyskane na skutek adsorpcji na nanocząsteczkach katalizatora przed rozpoczęciem procesu naświetlania. W przypadku dawki

25 mg ZnO/dm³ na skutek adsorpcji stężenia IBU i DCL obniżyły się odpowiednio o 5,6 i 12,2%. Wzrost dawki katalizatora pozwolił na poprawę efektywności procesu adsorpcji mikrozanieczyszczeń farmakologicznych. Stężenie obu leków dla dawki 50 mg ZnO/dm³ obniżyło się o 18% dla diklofenaku oraz 22,8% dla ibuprofenu. Dla najwyższej dawki katalizatora wynoszącej 100 mg ZnO/dm³ stopnie usunięcia badanych związków farmaceutycznych kształtowały się na zbliżonym poziomie wartości osiągniętych dla dwukrotnie niższej dawki ZnO.



Rysunek 2. Wpływ dawki fotokatalizatora na stopień usunięcia ibuprofenu w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie analizy GC-MS

Źródło: Opracowanie własne

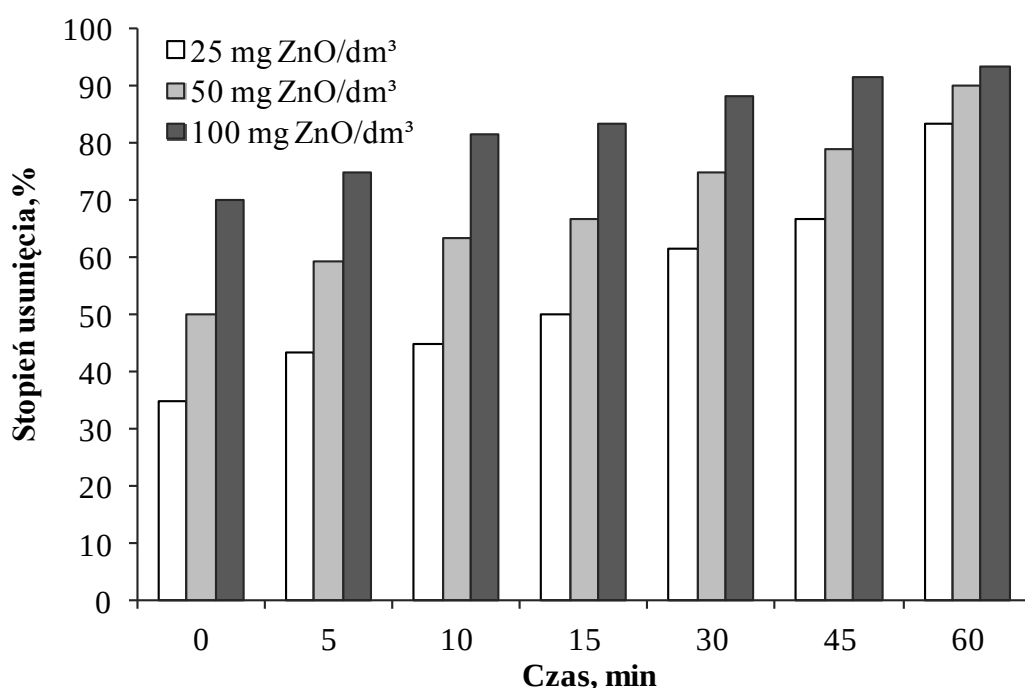


Rysunek 3. Wpływ dawki fotokatalizatora na stopień usunięcia diklofenaku w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie analizy GC-MS

Źródło: Opracowanie własne

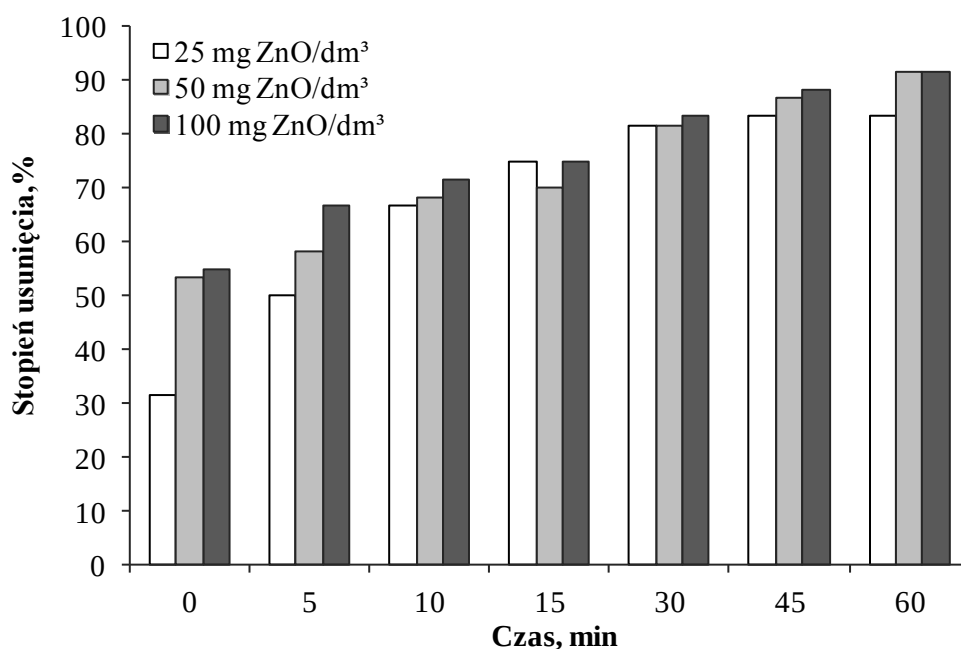
Określono, że stopień usunięcia obu leków obniża się wraz z czasem prowadzenia procesu irradacji promieniami UV. Zależność tą zaobserwowano dla wszystkich badanych dawek katalizatora. Proces fotokatalizy prowadzony w obecności 50 mg ZnO/dm³ w czasie 15 minut pozwolił na uzyskanie ponad 40% stopnia usunięcia ibuprofenu (rys. 2) i 53% stopnia usunięcia diklofenaku z wody modelowej (rys. 3). Wydłużenie czasu naświetlania spowodowało wzrost stopnia usunięcia obu farmaceutyków do wartości przekraczającej dla IBU 62%, a dla DCL 68%. Efektywność procesu prowadzonego w obecności 100 mg katalizatora na litr była bardzo zbliżona do rezultatów uzyskanych dla dawki 50 mg ZnO/dm³.

Wyniki otrzymane w trakcie pomiaru absorbancji wskazują na znacznie wyższe stopnie usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń farmakologicznych, zarówno w procesie adsorpcji jak i fotokatalizy w porównaniu do rezultatów otrzymanych z analiz chromatograficznych. Stopień usunięcia ibuprofenu po 60 minutach naświetlania dla dawki 25 mg ZnO/dm³ przekroczy 83%, natomiast dla dwukrotnie i czterokrotnie wyższej dawki katalizatora sięgał odpowiednio 90 i 93% (rys. 4). Zbliżone stopnie usunięcia zaobserwowano w przypadku 60 minutowego naświetlania roztworu zawierającego diklofenak (rys. 5).



Rysunek 4. Stopień usunięcia ibuprofenu w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie pomiaru absorbancji w UV

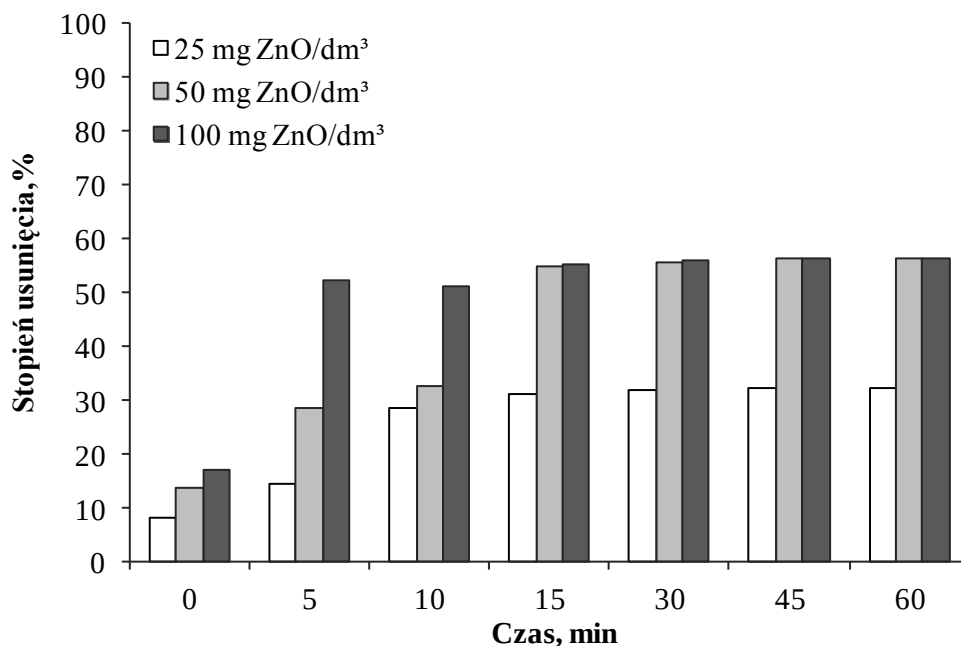
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Stopień usunięcia diklofenaku w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie pomiaru absorbancji w UV

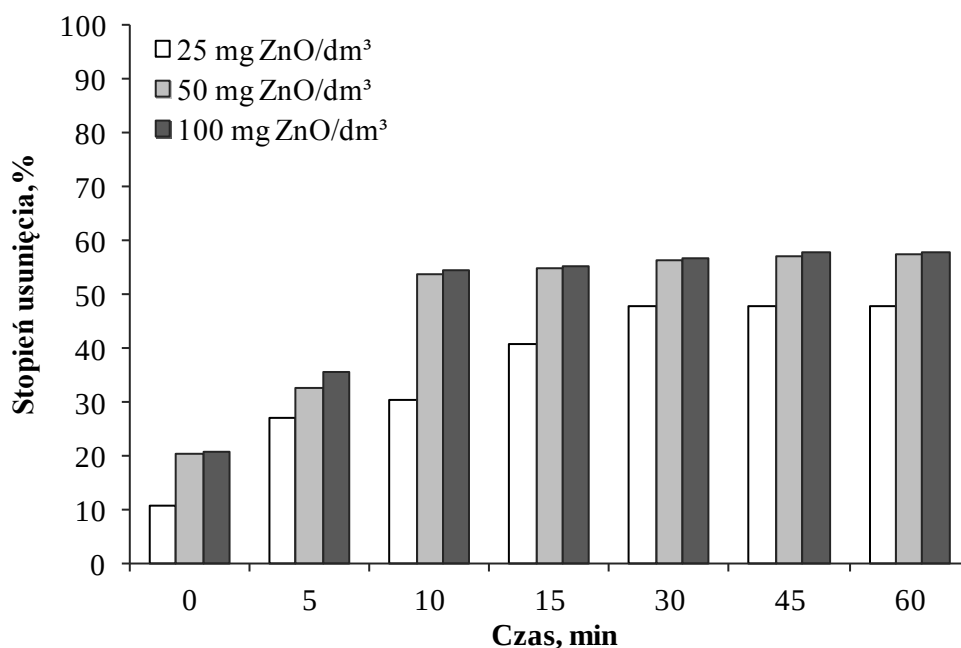
Źródło: Opracowanie własne

Pomiar zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego w badanych próbkach również pozwolił na wyznaczenie stopnia degradacji związków farmaceutycznych. Jednakże obniżenie stężeń zarówno ibuprofenu jak i diklofenaku były znacznie niższe od tych odnotowanych w przypadku pomiaru absorbancji i analizy chromatograficznej. Różnice te świadczą o niepełnej mineralizacji związków macierzystych i powstawaniu ubocznych produktów utlenienia i redukcji przedmiotowych mikrozanieczyszczeń. Obecność ubocznych produktów degradacji farmaceutyków potwierdzona została również przez pomiar chromatograficzny. Na chromatogramie identyfikowano piki będące wynikiem generowania w procesie fotokatalizy metabolitów ibuprofenu oraz diklofenaku. Obniżenie stężenia TOC wskazuje zatem zarówno o degradacji związków macierzystych jak i ich produktów ubocznych do H_2O i CO_2 . Stężenie ibuprofenu oraz pośrednich produktów jego degradacji po 15 min prowadzenia procesu fotokatalizy, zarówno dla dawki 50 jak i 100 mg ZnO/dm^3 , obniżyło się w stopniu przekraczającym 54% (rys. 6). Natomiast w przypadku utleniania fotokatalitycznego diklofenaku zaobserwowano po 10 minutach naświetlania ponad 53% stopień usunięcia tego farmaceutyku i organicznych produktów jego rozkładu (rys. 7). Dalsze prowadzenie procesu pozwoliło na uzyskanie 57% stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych, będących pochodnymi ibuprofenu i diklofenaku.



Rysunek 6. Zależność stopnia obniżenia stężenia ogólnego węgla organicznego w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy ibuprofen

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 7. Zależność stopnia obniżenia stężenia ogólnego węgla organicznego w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy diklofenaku

Źródło: Opracowanie własne

Z uwagi na fakt, że wartości stopni usunięcia obu farmaceutyków, ocenione porównawczo na podstawie trzech metod pomiarowych dla dawki katalizatora wynoszącej 100

mg ZnO/dm³, nie osiągnęły znacznie wyższych wartości od stopni usunięcia uzyskanych dla dawki dwukrotnie niższej, ze względów ekonomicznych do dalszych badań wybrano dawkę 50 mg ZnO/dm³.

4.2. Woda powierzchniowa

W kolejnym etapie badań określono efektywność usuwania ibuprofenu oraz diklofenaku z naturalnych wód powierzchniowych. Próbkę wód pobrane zostały z potoku Czarniawka w Zabrze oraz zbiornika wodnego zlokalizowanego na granicy miast Zabrze i Gliwice. Stężenia związków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w próbkach wody były poniżej granicy oznaczalności chromatograficznej metody analitycznej [20]. Można zatem uznać, że nie zawierały one ibuprofenu oraz diklofenaku. Wskaźniki fizykochemiczne charakteryzujące wody powierzchniowe przedstawiono w tabeli 1.

Stężenie ogólnego węgla organicznego w obu próbkach wód powierzchniowych nie przekraczało 15 mg/dm³. Odczyn wód był zasadowy. W wodzie z potoku Czarniawka znajdowała się natomiast znacznie większa ilość substancji nieorganicznych, o czym świadczy wartość stężenia węgla nieorganicznego IC oraz czterokrotnie wyższa wartość przewodności właściwej wody.

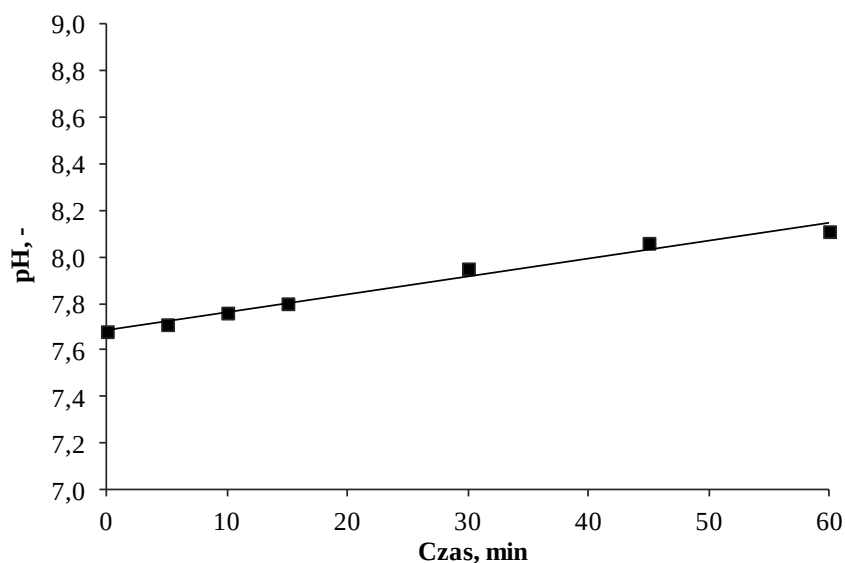
Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna badanych wód powierzchniowych

Parametr	Jednostka	Woda surowa z potoku Czarniawka	Woda surowa ze zbiornika wodnego na Śląsku
pH	-	7,49	7,31
TOC	mg/dm ³	14,89	14,77
TC	mg/dm ³	105,17	49,05
IC	mg/dm ³	90,28	34,29
Przewodność	mS/cm	2,77	0,743
Absorbancja	cm ⁻¹	0,192	0,103

Źródło: Opracowanie własne

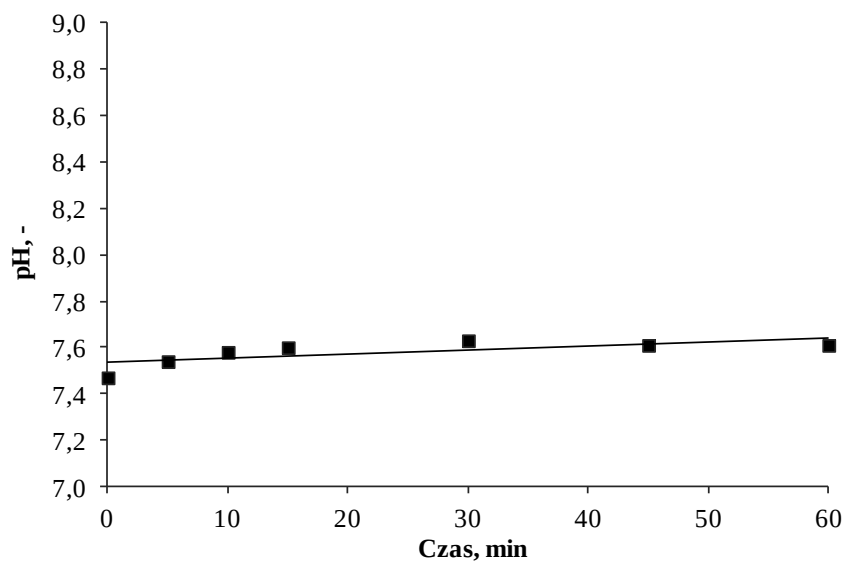
W trakcie przebiegu procesu fotokatalizy związków organicznych obecnych w próbkach badanej wody z potoku (rys. 8) oraz ze zbiornika powierzchniowego (rys. 9) zaobserwowano wzrost wartości pH wraz z wydłużającym się czasem jej naświetlania. Zjawisko to wywołane było rozkładem znajdujących się w wodzie węglanów

oraz wodorowęglanów jak również wzrastającą ilością powstających rodników hydroksylowych, nadających wodzie alkaliczny charakter. Wzrost odczynu wody świadczy zatem o prawidłowym przebiegu procesu fotokatalitycznego utleniania.



Rysunek 8. Wzrost wartości pH w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy wody z potoku Czarniawka

Źródło: Opracowanie własne

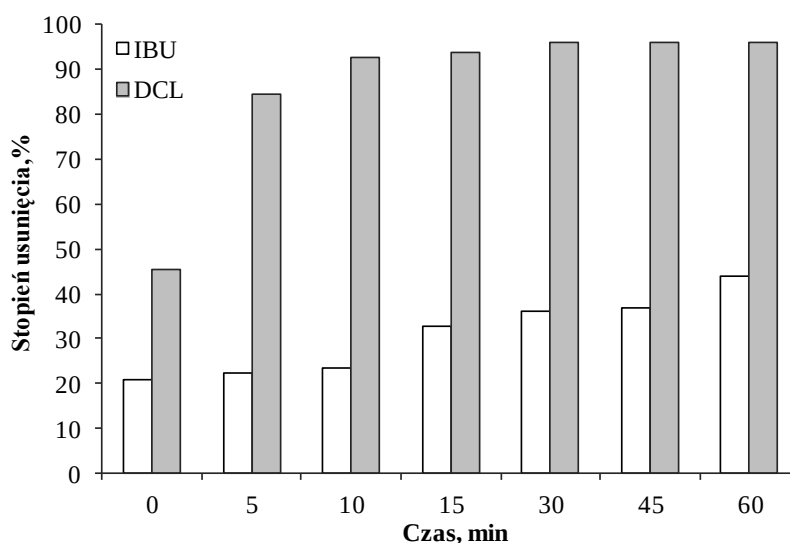


Rysunek 9. Wzrost wartości pH w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy wody ze zbiornika wodnego

Źródło: Opracowanie własne

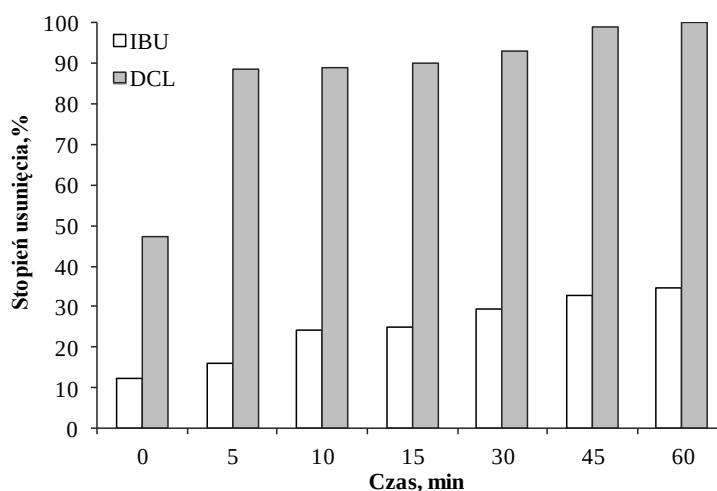
Na podstawie analizy chromatograficznej wyznaczono stopnie usunięcia ibuprofenu oraz diklofenaku. Zaobserwowano wyraźny wpływ składu fizykochemicznego wody na przebieg procesu adsorpcji mikrozanieczyszczeń na powierzchni katalizatora oraz proces utleniania fotochemicznego. Stopień usunięcia diklofenaku przed rozpoczęciem procesu naświetlania był ponad dwukrotnie wyższy (rys. 10 i 11) od odnotowanego dla roztworu

wodnego sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej (rys. 3). Związek ten adsorbował się zarówno na powierzchni samego katalizatora jak i na wysokocząsteczkowych związkach organicznych przyłączonych do powierzchni półprzewodnika. Powstałe kompleksy z połączenia cząsteczek fotokatalizatora z materią organiczną wpłynęły na wzrost powierzchni sorpcyjnej katalizatora względem zdolności sorpcyjnych diklofenaku. W przypadku ibuprofenu odnotowano niższy stopień zaadsorbowania farmaceutyku na cząsteczkach ZnO w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla wody zdejonizowanej. Obniżenie intensywności adsorpcji tego farmaceutyku jest szczególnie widoczne w przypadku wody ze zbiornika powierzchniowego (rys. 11).



Rysunek 10. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń w trakcie procesu fotokatalizy wody z potoku Czerniawka wyznaczony na podstawie analizy GC-MS

Źródło: Opracowanie własne



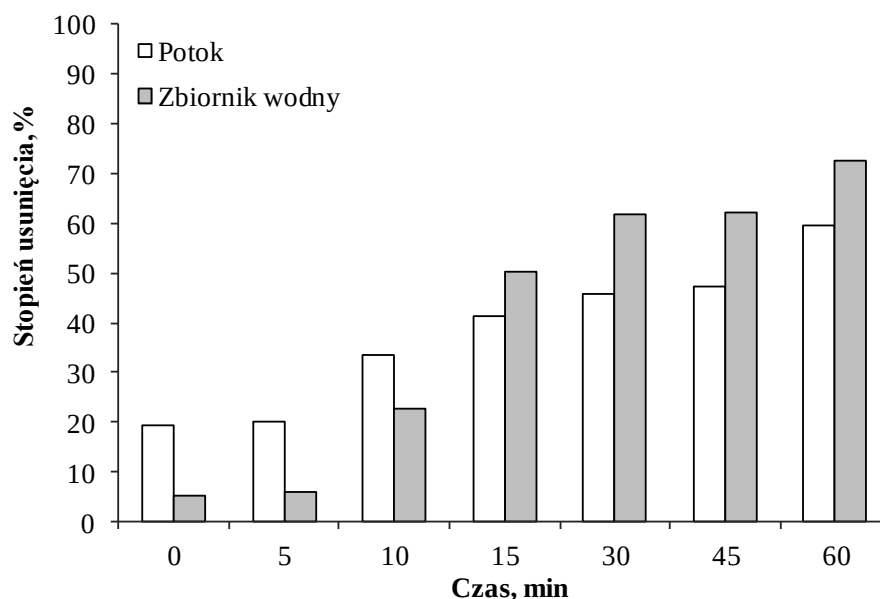
Rysunek 11. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń w trakcie procesu fotokatalizy wody z jeziora wyznaczony na podstawie analizy GC-MS

Źródło: Opracowanie własne

Obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych wspomagała również przebieg reakcji fotochemicznych. Mechanizm tego procesu jest jednak złożony i nie do końca rozpoznany. Degradacja diklofenaku przebiegała najintensywniej w pierwszych minutach prowadzenia procesu fotokatalizy. Po 5 minutach naświetlania uzyskano w przypadku obu wód powierzchniowych ponad 85% stopień usunięcia tego związku. Dalsze prowadzenie procesu pozwoliło na ponad 96% usunięcie diklofenaku z wody z potoku Czerniawka (rys. 10). W trakcie iradiacji wody ze zbiornika wodnego zaobserwowano po 60 min całkowite usunięcie diklofenaku (rys. 11). Wykazano, że fotokatalityczne utlenianie nie pozwoliło jednak na uzyskanie zadowalających efektów degradacji ibuprofenu. Obniżenie efektywności utleniania farmaceutyku związane było z jego niskim stopniem adsorpcji na powierzchni katalizatora. Można przypuszczać, że rozkład tego związku następował w znacznym stopniu w wyniku procesu fotolizy bez udziału katalizatora. Stężenie ibuprofenu po zakończeniu procesu iradiacji promieniami UV obniżyło się w przypadku wody z potoku Czerniawka o 44%, a dla wody ze zbiornika wodnego o ponad 34%.

Z interpretacji chromatogramów wynika natomiast, że mimo 100% usunięcia diklofenaku w wodzie nadal obecne są uboczne produkty jego rozkładu. Związki te mogą negatywnie wpływać na jakość wody pod względem ekotoksykologicznym. Ocena tego oddziaływania wymaga przeprowadzenia testów toksyczności ostrej jak i chronicznej.

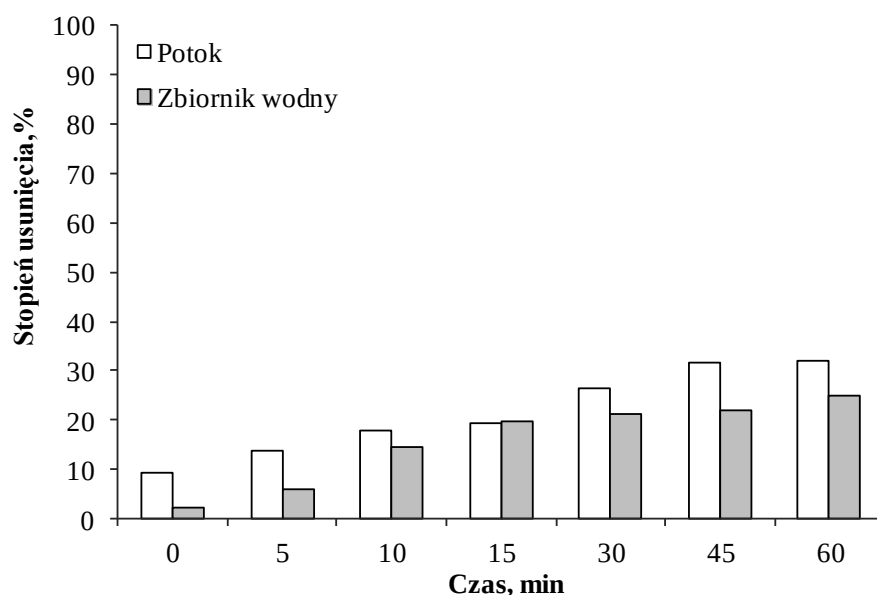
Następnie określono stopień usunięcia zarówno nisko- jak i wysokocząsteczkowych związków organicznych w oparciu o pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda = 256$ nm. Wyniki uzyskane dla potoku Czerniawka przedstawiono na rysunku 12, a dla zbiornika wodnego na rysunku 13. Po 5 minutach naświetlania obu badanych wód wyznaczone stopnie usunięcia były zbliżone do stopni usunięcia uzyskanych w skutek adsorpcji na powierzchni ZnO. Intensyfikację procesu utleniania i rozkładu związków organicznych zaobserwowano w trakcie dalszego naświetlania wody. Ostatecznie w przypadku wody pobranej z potoku odnotowano ponad 59% usunięcie materii organicznej, podczas gdy dla zbiornika wodnego stopień usunięcia związków organicznych przekraczał 72%.



Rysunek 12. Zmiany stopnia usunięcia związków organicznych w trakcie procesu fotokatalizy wody powierzchniowej wyznaczony na podstawie pomiaru absorbancji

Źródło: Opracowanie własne

Stopień rozkładu związków organicznych w próbkach wody poddanych fotokatalitycznemu utlenianiu oceniony został na podstawie obniżenia stężenia ogólnego węgla organicznego. W wyniku adsorpcji na katalizatorze wartość tego wskaźnika obniżyła się dla wody z potoku o 9% (rys. 13), dla wody ze zbiornika wodnego odnotowano jedynie 2% obniżenie stężenia TOC (rys. 13) charakteryzujące wody oczyszczone.

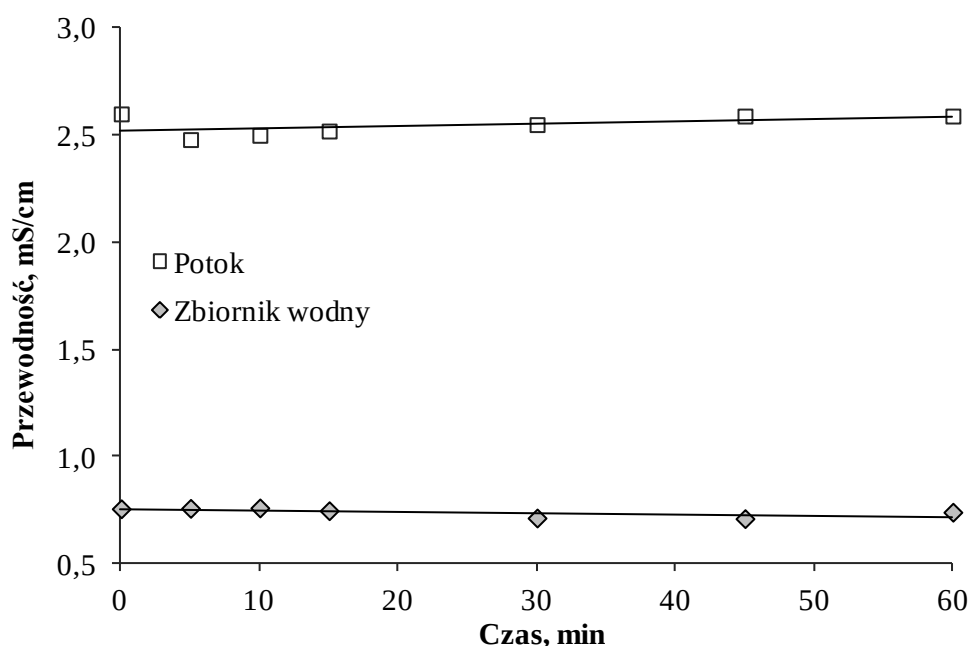


Rysunek 13. Stopień usunięcia związków organicznych w trakcie procesu fotokatalizy wody powierzchniowej wyznaczony na podstawie pomiaru stężenia TOC

Źródło: Opracowanie własne

Stwierdzono, że naświetlanie próbek wody skutkuje wzrostem stopnia usunięcia ogólnego węgla organicznego, a tym samym mineralizację związków. 60 minutowa fotokataliza pozwoliła na całkowitą mineralizację 32% substancji organicznych zawartych w roztworze wody z potoku z dodatkiem związków farmakologicznych. W przypadku roztworów sporządzonych na bazie wody ze zbiornika wodnego uzyskano prawie 25% mineralizację wszystkich związków organicznych.

Proces fotokatalizy nie zapewnił usunięcia związków nieorganicznych zawartych w badanych wodach powierzchniowych. Świadczy o tym brak wyraźnej zmiany jej przewodności właściwej (rys. 14).



Rysunek 14. Wpływ procesu fotokatalizy na wartość przewodności właściwej wody powierzchniowej

Źródło: Opracowanie własne

Fotokatalityczne utlenianie ibuprofenu przebiega skuteczniej w wodzie modelowej niż w wodzie powierzchniowej z dużą zawartością związków organicznych. Mniejszy stopień usunięcia tego farmaceutyku z wody powierzchniowej spowodowany był konkurencyjnym adsorbowaniem się związków organicznych na powierzchni katalizatora i słabszym utlenieniem ibuprofenu. Zaobserwowano mniejszą efektywność usuwania ibuprofenu z wody z powodu ograniczenia zdolności utleniających katalizatora. Odwrotną zależność zaobserwowano dla diklofenaku. Wyraźnie wydać, że decydujący wpływ na intensywność fotochemicznego rozkładu badanych związków farmaceutycznych ma obok dawki katalizatora oraz czasu naświetlania również skład matrycy wodnej.

5. Wnioski

Wyniki uzyskane podczas badań pozwoliły na ocenę efektywności usuwania ibuprofenu i diklofenaku, należących do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych, w trakcie procesu utleniania fotokatalitycznego oraz wysunięcie następujących wniosków szczegółowych:

1. Ocena stopnia usunięcia farmaceutyków w procesie utleniania fotokatalitycznego wymagała zastosowania wielokierunkowej analizy instrumentalnej. Analiza chromatograficzna umożliwiła wyznaczenie obniżenia stężenia farmaceutyków, natomiast zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego pozwoliły na określenie stopnia mineralizacji badanych mikrozanieczyszczeń znajdujących się w wodzie modelowej sporządzonej na bazie wody zdejonizowanej.
2. Wykazano, że efektywność procesu fotokatalizy uzależniona była od czasu prowadzenia procesu, stężenia fotokatalizatora oraz od składu fizykochemicznego wody. W badanych warunkach najefektywniejszą dawką katalizatora była dawka 50 mg ZnO/dm³. Obecność dodatkowych związków organicznych w wodzie powodowała obniżenie efektywności usuwania diklofenaku. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku diklofenaku.
3. Badany proces utleniania fizykochemicznego nie pozwolił na uzyskanie zadowalającego stopnia rozkładu wysokocząsteczkowych związków organicznych zawartych w wodach powierzchniowych. Nie zapewniał również usunięcia materii nieorganicznej z oczyszczanej wody.

Literatura

1. Świdarska-Bróz M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
2. Snyder S.A., Westerhoff P., Yoon Y., Sedlak D.L.: *Pharmaceuticals, personalcare products, and endocrinedisruptors in water: implications for the water industry*. Environmental Engineering Science, 5, 2003, 20, 449-469.
3. Nawrocki J.: *Uzdatnianie wody : procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, Część 1*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
4. Sosnowska K., Styszko K., Gołaś J.: *Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia*. Kraków: Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2009.
5. Szymonik A., Lach J.: *Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3, 2012, 15, 249-263.

6. Nawrocki J.: Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, 3, 1999, 31-36.
7. Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A.: Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. *Proceedings of ECOpole*, 1, 2011, 5, 149 -153.
8. Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Analytical control of diclofenac removal in the photocatalytic oxidation process*. *ACEE Architecture Civil Engineering Environment*, 3, 2013, 6, 71-75.
9. Dudziak M.: *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
10. Bodzek M.: *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 1, 2013, 16, 5-37.
11. Adams Y., Wang L.K., Meyer M.: *Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes*. *Journal of Environmental Engineering*, 128, 2002, 253 - 260.
12. Snyder S., Adham S., Redding A., Cannon F., DeCarolus J., Oppenheimer J., Wert E., Yoon Y.: *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*. *Desalination* 202, 2007, 156 - 181.
13. Heberer T., Feldmann D.: Removal of pharmaceutical residues from contaminated raw water sources by membrane filtration. (w:) *Pharmaceutical in the Environment*, Springer, Berlin – Heidelberg, 2008, 427-453.
14. Ceynowa J.: *Katalityczne reaktory membranowe. Membrany: teoria i praktyka*. Z. 2. Toruń: Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, UMK, 2006, 20-54.
15. Kasza T.: *Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym*. Praca doktorska pod kierunkiem prof. dr hab. Stokłosy A, Kraków 2007.
16. Castellote M., Bengtsson N.: *Principles of TiO₂ Photocatalysis*, (w:) *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York 2011, 5-9.
17. Cann M.C., Connelly M.E.: *Real World Cases in Green Chemistry*. American Chemical Society. Washington, DC, 2000.
18. Tehrani M.H.H., Farnia F., Emami M.: *Determination of Synthetic Precursors as Impurities in Diclofenac Sodium Raw Material*. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 1, 2002,

51-53.

19. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/> (z dnia 14.01.2015).

20. Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Oznaczanie pozostałości leków w środowisku wodnym z wykorzystaniem technik HPLC (UV) i GC-MS (EI)*. (w:) Chromatografia jonowa. Pod red. Michalski R. Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 2014, 250-262.

mgr inż. Karolina Madej-Kaczmarczyk¹, dr inż. Agnieszka Włodyka-Bergier, mgr inż. Wioleta Zajac
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska
al. Mickiewicza 30, 30 – 059 Kraków
e-mail: ¹karmadej@agh.edu.pl

Wpływ zastosowania niskociśnieniowej lampy w sekwencji z chlorowaniem na jakość mikrobiologiczną wody basenowej

Słowa kluczowe: *jakość wody basenowej, chlorowanie, dezynfekcja promieniami UV*

Streszczenie: W artykule dokonano analizy wpływu sekwencji UV i dawkowanie chloru w porównaniu do samego chlorowania na jakość mikrobiologiczną wody basenowej. Badania obejmowały cotygodniowy pobór próbek wody basenowej z rzeczywistego obiektu, którym był Basen AGH. W tym czasie niskociśnieniowa lampa UV była cyklicznie, co dwa tygodnie włączana i wyłączana. W pobranych próbkach wody wykonywano oznaczenie bakterii grupy *coli*, ogólnej liczby mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych. Wykonywano również badania fizyko-chemiczne wody basenowej, które obejmowały oznaczenia pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, stężenia bromków, azotu organicznego i węgla organicznego, a także stężenie chloru wolnego i chloru związanego. Przy każdorazowym poborze zapisywano ilość osób, jaka korzystała z basenu. Wykonane badania na obiekcie rzeczywistym pokazały, że zastosowanie promieniowania UV wspomaga dezaktywację mikroorganizmów. Wykazano również wpływ parametrów fizyko-chemicznych na jakość mikrobiologiczną wody basenowej podczas zastosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor.

1. Wstęp

Wzrost liczby ludności i rosnące zapotrzebowanie na rekreację są przyczynami powstawania nowych obiektów basenowych, z których można korzystać przez cały rok. Pływanie jest bardzo popularną formą spędzania wolnego czasu oraz wykorzystywane jest w celach rehabilitacyjnych. W krytych basenach nie ma ograniczeń wiekowych dla użytkowników. Coraz większą popularnością cieszy się pływanie niemowląt, dlatego jakość wody basenowej powinna być jak najlepsza.

Zagrożenia związane z wodą basenową

Zanieczyszczenia do wody basenowej mogą być wprowadzane w różny sposób. W wielu przypadkach ryzyko zachorowania lub infekcji związane jest z zanieczyszczeniami pochodzenia fekalnego, które wprowadzane jest wraz z użytkownikami basenu. Użytkownicy wprowadzają również zanieczyszczenia pochodzenia nie fekalnego, np. śluz, skórę, ślinę, pot, kosmetyki czy mocz które są potencjalnym źródłem organizmów patogennych oraz mogą

stanowiąc źródło pokarmu dla innych mikroorganizmów. Ponadto, użytkownicy mogą być nosicielami wirusów czy grzybów, co może być przyczyną zakażeń skórnych lub innych. Niektóre bakterie, zwłaszcza pochodzenia nie fekalnego, mogą rozwijać się w postaci biofilmu, w systemach ogrzewania, wentylacji i klimatyzacji, a także na innych mokrych powierzchniach i mogą prowadzić do zakażeń dróg oddechowych, wnikać przez skórę powodując infekcje dermatologiczne lub mogą spowodować choroby ośrodkowego układu nerwowego. Szacuje się, że przy pierwszym zanurzeniu w wodzie użytkownik może wprowadzić do wody od 50 do 600 milionów bakterii [1, 2, 3]. Wśród nich może się znaleźć: pałeczka ropy błękitnej, *Legionella pneumophila*, *Escherichia coli*, czy gronkowiec złocisty [4]. Woda basenowa oceniana jest przez użytkowników organoleptycznie. Podstawowymi cechami, na które zwracają uwagę użytkownicy są zapach i mętność wody. Najbardziej niebezpieczna sytuacja występuje wtedy, gdy woda spełnia wymagania użytkowników, ale jest zanieczyszczona mikrobiologicznie. Nawet krótkotrwały kontakt z wodą zakażoną mikrobiologicznie może spowodować u użytkowników choroby skórne, zatrucia pokarmowe i inne dolegliwości [5, 2].

Uwarunkowania prawne

Obecnie jedynym aktem prawnym regulującym wymagania jakościowe wody basenowej jest ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [6]. W akcie tym stwierdza się, że jakość wody na potrzeby basenów kąpielowych i pływalni powinna odpowiadać jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, czyli powinna spełniać wymagania jakie stawia w swoich załącznikach Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2007 r. wraz z późniejszymi zmianami [7]. Rozporządzenie to reguluje wybrane parametry fizykochemiczne wody oraz parametry mikrobiologiczne. W praktyce stosowane są fakultatywne warunki jakościowe. Nadzór nad jakością wody basenowej zgodnie z ustawą o Państwowej Inspekcji Sanitarnej, która powołana jest do realizacji zadań z zakresu zdrowia publicznego oraz przeciwdziałaniu chorobom zakaźnym. Podczas kontroli sprawdzane są wskaźniki mikrobiologiczne: *Escherichia coli*, bakterie grupy coli, gronkowce koagulazododatnie oraz ogólna liczba mikroorganizmów w $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ po 48 h. Wskaźniki te nie są wystarczające do kompleksowej oceny jakości mikrobiologicznej obiegów wody w nowoczesnych obiektach basenowych wyposażonych w gorące wiry wodne, dysze masujące, fale, fontanny, duże zjeżdżalnie ślizgowe, mgły wodne czy jakuzzi [8]. Miejsca te ze względu na specyficzne warunki sprzyjające tworzeniu się aerozoli wodno-powietrznych mogą być miejscem narażenia na kontakt z bakteriami z rodzaju *Legionella*. Niemiecka norma DIN 19643 [9] uwzględnia

dodatkowo badania obejmujące obecność *Pseudomonas aeruginosa* (w 100 cm³) oraz *Legionella pneumophila* (w 100 cm³). Na obecność *Pseudomonas aeruginosa* może wskazywać wysoka ogólna liczba bakterii zdolnych do wzrostu w temperaturze 36±2°C, jednak nie jest to bezpośredni wskaźnik [8]. Światowa Organizacja Zdrowia również podaje warunki, jakie powinny być spełnione w wodzie krytej pływalni. Zestawienie wartości dopuszczalnych z poszczególnych wytycznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 4. Wymagania bakteriologiczne jakie powinna spełniać woda

Parametr	Najwyższe dopuszczalne stężenie			Jednostka
	Rozporządzenie Ministra Zdrowia	DIN 19643	WHO	
Wymagania mikrobiologiczne				
<i>E. coli</i> lub bakterie grupy coli typu kałowego termotolerancyjne	0	0	< 1	jtk/100 cm ³
Gronkowce koagulazododatnie	-	-	< 100	jtk/100 cm ³
Ogólna liczba mikroorganizmów w 36°C po 48 h	-	100	-	jtk/cm ³

Zródło: [7, 9, 10]

Metody uzdatniania wody basenowej

W celu spełnienia wymagań, które przedstawiono w tabeli 1., stosuje się różne metody uzdatniania wody basenowej. Podstawowymi procesami są: filtracja, dezynfekcja i korekta pH. Woda basenowa ze względu na najmłodszych użytkowników powinna spełniać standardy wody przeznaczonej do spożycia. Chociaż nowoczesne metody uzdatniania wody są coraz częściej stosowane, to nawet dodatkowe systemy dezynfekcji nie są w stanie zapobiec kolonizacji mikroorganizmów. Koagulacja jest traktowana jako część procesu uzdatniania wody w celu usunięcia zanieczyszczeń koloidalnych lub zawieszonych. Korekta pH ma na celu utrzymywanie odpowiedniego odczynu wody, który wpływa na inne procesy oczyszczania wody, a także na komfort użytkowników basenu. Najwięcej uwagi należy poświęcić środkom dezynfekującym, których zadaniem jest zapewnienie bezpieczeństwa mikrobiologicznego dla użytkowników [3, 11, 12].

Dezynfekcja wody basenowej

Dezynfekcja w basenach kąpielowych prowadzona jest różnymi sposobami, np. chlorem, dwutlenkiem chloru, ozonem czy z wykorzystaniem promieniowania UV. Celem nadrzędnym dezynfekcji w basenie kąpielowym jest zahamowanie rozprzestrzeniania się zakażeń i chorób przenoszonych przez wodę. [13, 14]. Podczas, gdy środek dezynfekujący unieszkodliwia patogeny zachodzą również niezamierzone reakcje chloru, dwutlenku chloru czy ozonu z materią organiczną zawartą w wodzie. W ten sposób powstają uboczne produkty dezynfekcji, których ilość zależy od kilku czynników, w tym rodzaju i ilości stosowanych środków dezynfekcyjnych, cech basenu, jakości wody basenowej czy higieny użytkowników.

Tradycyjnie w systemach uzdatnia wody basenowej, do dezynfekcji stosuje się chlor. Ten środek musi być ciągle obecny w wodzie i w odpowiednim stężeniu, w celu ochrony przed nowo wprowadzonymi mikroorganizmami. W celu zapewnienia odpowiedniego stężenia chloru należy stosować stosunkowo duże dawki dezynfektanta, ale w taki sposób, aby nie pogorszyć właściwości organoleptycznych wody. Środowisko basenowe charakteryzuje się dużą zawartością związków azotowych, takich jak amoniak, różne aminokwasy, kreatynina, kwas moczowy, kwas glukonowy i inne. Szacuje się, że każdy użytkownik basenu uwalnia mieszaninę 50 cm^3 moczu oraz 200 cm^3 potu w czasie korzystania z basenu [15]. Podczas reakcji związków azotu i węgla powstają produkty uboczne dezynfekcji. Korzystnymi warunkami do powstawania ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie basenowej są: recyrkulacja wody basenowej, ciągle chlorowanie oraz wprowadzanie materii organicznej przez użytkowników, a także wysoka temperatura wody. Spośród ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie basenowej dominują trihalogenometany, które mogą mieć działanie rakotwórcze, które wprowadzane są do organizmu przez wdychanie zanieczyszczonego powietrza a także poprzez skórę [3, 16].

Zastosowanie promieniowania UV w krytych pływalniach

Coraz częściej w krytych pływalniach stosuje się dodatkowy proces dezynfekcji prowadzony promieniowaniem ultrafioletowym. Ten sposób stosowany jest także do dezynfekcji ścieków oraz do uzdatniania wody pitnej. Światło ultrafioletowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali od 10 do 400 nm. Składa się z trzech zakresów, tj. UV-A 400-320 nm, UV-B 320-280 nm, UV-C 280-100 nm. Dezynfekujące działanie UV polega na absorbowaniu przez cząsteczki DNA promieniowania ultrafioletowego w zakresie od 190 do 260 nm, co prowadzi do rozerwania DNA i szybkiego niszczenia bakterii. Najczęściej

stosowaną do dezynfekcji jest fala o długości 254 nm [17, 18]. Potencjalnym zagrożeniem związanym ze stosowaniem promieniowania UV jest zdolność mikroorganizmów do naprawy uszkodzonego DNA. Głównym rodzajem uszkodzeń podczas naświetlania jest tworzenie się dimerów pirymidowych w cząsteczkach DNA, które nadają się do naprawy podczas procesu fotoreaktywacji [41]. Promieniowanie ultrafioletowe stosowane jest do inaktywacji odpornych na chlor mikroorganizmów, np. *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia* i w połączeniu z chlorem może wzmocnić działanie chloru [19, 20, 21]. W warunkach rzeczywistych wykorzystuje się reaktory emitujące promieniowanie UV. W instalacjach basenowych najczęściej wykorzystuje się niskociśnieniowe lub średniociśnieniowe lampy UV, które są umieszczone między filtrem piaskowym a instalacją dozującą dezynfektant chemiczny. W krytych pływalniach najczęściej promieniowanie UV jest emitowane w dawce 600 J/m². Najważniejszym etapem w technologii uzdatniania wody jest dobranie odpowiedniej dawki promieniowania, która zależy od natężenia promieniowania oraz czasu naświetlania. Wykorzystanie promieniowania UV do dezynfekcji wody wykazuje wiele zalet. Naświetlanie UV nie powoduje zmian smaku, zapachu oraz nie powoduje zmian składu fizyko-chemicznego uzdatnianej wody. Zastosowanie sekwencji dezynfekcji UV-chlor stanowi nowy sposób uzdatniania wody. Widmo UV-C powoduje rozkład wolnego chloru tworząc rodnik hydroksylowy i rodnik chlorkowy. Wydajność procesu UV-chlor zależy od stężenia chloru, długości fali UV, a także od jakości uzdatnianej wody. Możliwe jest usuwanie różnych zanieczyszczeń, np. metanolu, kwasu chlorobenzoesowego czy trójchloroetyleny. W technologii uzdatniania wody basenowej promieniowanie UV często jest stosowane do usuwania chloramin [22, 23]. Istnieje bardzo poważna wada stosowania tej technologii. Dezynfekcja przeprowadzana jest tylko w momencie naświetlania wody promieniowaniem UV i uzdatniona woda nie jest zabezpieczona przed wtórnym skażeniem. Dlatego po tej metodzie konieczne jest zastosowanie dezynfektanta chemicznego, np. chloru [18, 24].

Biostabilność wody basenowej

Celem uzdatniania wody basenowej jest takie jej przygotowanie, aby była bezpieczna mikrobiologicznie i akceptowalna przez użytkowników. Z mikrobiologicznego punktu widzenia, jakość uzdatnionej wody może ulec pogorszeniu na skutek ponownego wzrostu bakterii. Woda jest biologicznie stabilna kiedy nie stwarza warunków do powtórnego rozwoju mikroorganizmów przy braku dezynfektanta [25, 26]. Biostabilność wiąże się również z zawartością w wodzie substratów organicznych i nieorganicznych, do których zalicza się głównie 3 pierwiastki: węgiel, azot i fosfor [26, 27]. Należy podkreślić fakt, że nie wszystkie

substancje mogą być przyswajalne przez mikroorganizmy, ale jedynie część, która określana jest jako biodegradowalny węgiel przyswajalny (BWO), a przede wszystkim jego przyswajalna frakcja (PWO), która bezpośrednio wykorzystywana jest przez drobnoustroje [26]. Przyswajalny węgiel organiczny jest częścią rozpuszczonego węgla organicznego, który może być łatwo asymilowany i przekształcony w masę komórek [28]. Biodegradowalny węgiel organiczny (BWO) to część rozpuszczonego węgla organicznego, która może być zmineralizowana przez mikroorganizmy heterotroficzne. Biostabilność wody zależy od złożonych czynników, które obejmują stężenie łatwo biodegradowalnych związków węgla, temperatury wody oraz czasu przebywania. Te parametry są głównymi wskaźnikami, które mogą wskazywać na potencjalny wzrost bakterii heterotroficznych [29].

Na temat wpływu promieniowania UV na naturalną materię organiczną występującą w wodzie, która może być przyswajalna przez mikroorganizmy, nie ma zbyt wielu informacji. Nieliczne badania pokazują, że mogą występować różnorakie oddziaływania. Stosowanie promieniowania UV powoduje wzrost stosunku frakcji hydrofilowych do hydrofobowych [30]. Liu i in. [31] oraz Lamsal i in. [32] pokazują, że pod wpływem promieniowania UV zwiększa się biodegradowalność naturalnej materii organicznej oraz zwiększa się udział frakcji o małej masie cząsteczkowej.

W artykule przedstawiono wyniki badań, które miały na celu pokazanie różnicy stosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor w porównaniu do samego chloru na jakość mikrobiologiczną wody basenowej. W tym celu pobierano próbki wody basenowej z obiektu rzeczywistego, która była dezynfekowana samym chlorem oraz w sekwencji UV-chlor.

2. Materiały i metody

2.1. Opis obiektu badań

Badania przeprowadzono na próbkach wody basenowej pochodzącej z niecki sportowego krytego basenu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica, który funkcjonuje od 2008 roku i mieści się w Krakowie przy ul. Buszka 4. Na rysunku 1. przedstawiono fotografię niecki basenu sportowego, z której pobierano wodę do badań.

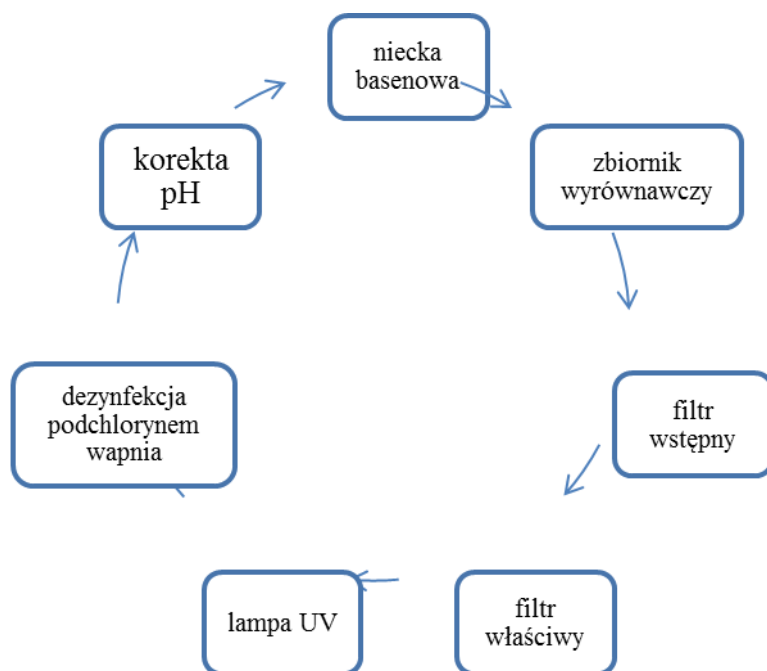


Rysunek 3. Niecka basenu sportowego AGH

Źródło: Fotografia własna

Niecka basenowa, o wymiarach 25 m x 16 m i głębokości od 1,35 m do 1,8 m, napełniana jest wodą z miejskiej instalacji wodociągowej. Uzupełnianie strat wody w basenie następuje poprzez zbiornik wyrównawczy. Całkowita wymiana wody następuje raz do roku. Odprowadzona woda trafia do kanalizacji miejskiej. Instalacja basenu wyposażona jest w układ kontroli i sterowania SUW IM KONTROL POOL. Układ ten pozwala na utrzymanie właściwych parametrów wody, takich jak: wartość pH, stężenie chloru, poziom redox oraz temperatura wody. Dodatkowo dwa razy dziennie wykonuje się test metodą kolorymetryczną na obecność chloru w wodzie basenowej, w celu sprawdzenia niezawodności urządzeń i dodatkowej ochrony użytkowników. Basen sportowy pracuje w obiegu zamkniętym z czynnym przelewem. Basen sportowy wyposażony jest w pionowy system cyrkulacji wody. W dnie basenu umieszczone są dysze doprowadzające wodę, natomiast odprowadzenie wody w celu jej uzdatniania następuje przelewem górnym (rynny przelewowe typu fińskiego w dwóch dłuższych ścianach basenu, poza krawędziami niecki). Procesy uzdatniania wody obejmują procesy fizyczne i chemiczne. Woda basenowa odprowadzana jest systemem rynien przelewowych do zbiornika wyrównawczego, skąd kierowana jest pompami cyrkulacyjno-obiegowymi na filtr wstępny, którego zadaniem jest wychwycenie włosów i innych większych zanieczyszczeń. Za pomocą rozdzielnika woda zostaje rozprowadzona na górnej powierzchni wielowarstwowego piaskowego złoża filtracyjnego (dwa filtry o średnicy 1800 mm i wysokości 1,2 m typu Meditteran).

Zanieczyszczenia, które zostają na dnie niecki basenowej usuwane są za pomocą odkurzacza basenowego. Do wody dodawany jest koagulant w celu poprawy parametrów filtracji. Stosowanym środkiem jest koagulant HTH w postaci płynnej. Po filtracji woda naświetlana jest promieniowaniem ultrafioletowym. Do tego celu stosowana jest lampa niskociśnieniowa Spektron 100 firmy WEDECO, której minimalna dawka promieniowania ultrafioletowego wynosi 400 J/m^2 , do dezynfekcji wody basenowej stosowana dawka to 500 J/m^2 . Lampa jest przystosowana do przepływu o maksymalnej wielkości $113 \text{ m}^3/\text{h}$ i transmisji UV na poziomie 88%. Następnie woda przepływa przez wymienniki ciepła, które ją podgrzewają do temperatury $26\text{--}28^\circ\text{C}$. Kolejnym procesem jest dezynfekcja roztworem chloru, który jest dozowany do rurociągu instalacji basenowej za filtrami za pomocą urządzenia EasiFlo. Środkiem dezynfekującym jest podchloryn wapnia w postaci pastylek. Do neutralizacji dezynfektanta używany jest tiosiarczan sodu. Ostatnim etapem uzdatniania wody jest korekta pH wody, która odbywa się 50% kwasem siarkowym w postaci związku HTH pH minus. Tak uzdatniona woda ponownie wprowadzana jest do basenu za pomocą dysz dennych. Schemat uzdatniania wody przedstawia rysunek 2.



Rysunek 4. Schemat technologiczny uzdatniania wody basenowej

Źródło: Opracowanie własne

2.2. Pobór próbek

Próbki wody z basenu sportowego pobierano w okresie od 16 kwietnia 2013 r. do 18 marca 2014 r. w odstępach tygodniowych. Sposób dezynfekcji wody basenowej ulegał cyklicznej zmianie. Przez dwa tygodnie woda basenowa była dezynfekowana w sekwencji UV-

chlor, następnie przez kolejne dwa tygodnie dezynfekcja przeprowadzana była samym chlorem. W ten sposób pobrano w sumie 37 próbek: 18 próbek wody w sekwencji dezynfekcji UV-chlor i 19 próbek wody dezynfekowanej samym chlorem. Wodę pobierano około 2 m od drabinek basenowych i z głębokości około 30 cm do przygotowanych wcześniej butelek. Do oznaczeń mikrobiologicznych oraz do oznaczenia stężenia azotu ogólnego, azotu azotowego (III) i azotu azotowego (V), a także węgla organicznego wodę pobierano do butelki o pojemności 700 cm³, która została wysterylizowana na sucho przez 1 godz. w temperaturze 200°C w autoklawie z dodatkiem 0,7 cm³ 1,8% roztworu tiosiarczanu sodu. Do oznaczenia stężenia bromków, azotu amonowego i chloru wodę pobierano do butelki o pojemności 250 cm³.

2.3. Metody analityczne

W pobranej wodzie basenowej oznaczono następujące parametry: pH, przewodność elektrolityczną właściwą, ogólną liczbę mikroorganizmów mezofilnych oraz psychrofilnych, bakterie grupy coli, w tym *E. coli*, chlor ogólny i chlor wolny, azot organiczny i węgiel organiczny oraz bromki.

Oznaczenie ogólnej liczby mikroorganizmów wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 6222 metodą posiewu wgłębnego [33]. Na szalkach Pertiego umieszczono po 1 cm³ badanej wody. Próbkę z wodą zalano agar z ekstraktem drożdżowym, ostudzonym do temperatury około 40°C. Po stężeniu agar szalki umieszczono w ciepłarkach o temperaturze 22±2°C na 72 godz. oraz 36±2°C na 48 godz. Po upływie wymaganego czasu wszystkie kolonie zostały zliczone na liczniku kolonii bakterii firmy Pol-Eko. W ten sposób oznaczono odpowiednio mikroorganizmy psychrofilne i mikroorganizmy mezofilne.

Oznaczenie ilościowe bakterii grupy coli i *Escherichia coli* wykonano metodą filtracji membranowej, zgodnie z PN-EN ISO 9308-1 [34]. 100 cm³ próbki przesączono przez filtr membranowy, o średnicy porów 45 µm, który umieszczono na agarze laktozowym z TTC i tergitem. Gotową próbkę inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C. Zliczano wszystkie domniemane bakterie grupy coli, czyli z żółtą strefą pod filtrem. Reprezentatywną liczbę kolonii przeszczepiano na agar standardowy i inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C. Na czystych szczepach z hodowli na agarze wykonano test na oksydazę. Wszystkie kolonie oksydazoujemne przeszczepiono do próbki z wodą peptonową z laktozą i inkubowano przez 24 h w temperaturze 36±2°C oraz do próbki z bulionem laurylotryptozowym z mannitem i trypofanem i inkubowano przez 24 h w temperaturze 44±2°C. Odbarwienie się wody peptonowej i produkcja gazu potwierdzała obecność bakterii grupy coli. Z kolei produkcja gazu w próbkach z bulionem laurylotryptozowym, przy

równoczesnym uzyskaniu potwierdzenia na wodzie peptonowej, potwierdzała obecność bakterii grupy coli termotolerancyjnych. Produkcja gazu i pojawienie się zabarwienia po dodaniu odczynnika Kovacs'a potwierdzała obecność bakterii *Escherichia coli*.

Stężenie chloru wolnego i ogólnego wyznaczano metodą kolorymetryczną z DPD (N,N-dietylofenylendiamina) zgodnie z PN-ISO 7393-2 [35]. Zawartość chloru mierzono za pomocą spektrofotometru Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił $0,03 \text{ mg/dm}^3$.

Oznaczenie węgla organicznego (C-org) wykonano zgodnie z PN-EN 1484 [36]. Do utleniania materii organicznej w fazie ciekłej stosowano nadsiarczan sodu (100°C , 2 h). Powstający w wyniku utleniania materii organicznej CO_2 oznaczano z wykorzystaniem chromatografu GC-MS typ Trace Ultra DSQII (Thermo Scientific). Limit oznaczalności tej metody wynosił $0,3 \text{ mg/dm}^3$.

Stężenie azotu organicznego (N-org) wyliczano jako różnicę azotu ogólnego i azotu nieorganicznego ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$). Związki azotu były oznaczane fotometrycznie w kuwetach 5 cm przy użyciu testów firmy Nanocolor na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS (Cecil Instruments). Limity oznaczalności związków azotu wynosiły odpowiednio: N_{og} – $0,1 \text{ mg/dm}^3$; $\text{NH}_4\text{-N}$ – $0,01 \text{ mg/dm}^3$; $\text{NO}_2\text{-N}$ – $0,002 \text{ mg/dm}^3$; $\text{NO}_3\text{-N}$ – $0,02 \text{ mg/dm}^3$.

Stężenie bromków oznaczano metodą spektrofotometryczną z chloraminą T jako czynnikiem utleniającym oraz czerwienią fenolową jako wskaźnikiem. Zawartość bromków mierzono na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił $0,1 \text{ mg/dm}^3$.

Odczyn i przewodność elektryczną właściwą (PEW) oznaczano metodami elektrometrycznymi zgodnie z odpowiednimi normami PN-EN ISO 10523:2012 [37] i PN-EN 27888:1999 [38].

3. Wyniki badań i ich analiza

3.1. Fizyko-chemiczna jakość wody basenowej

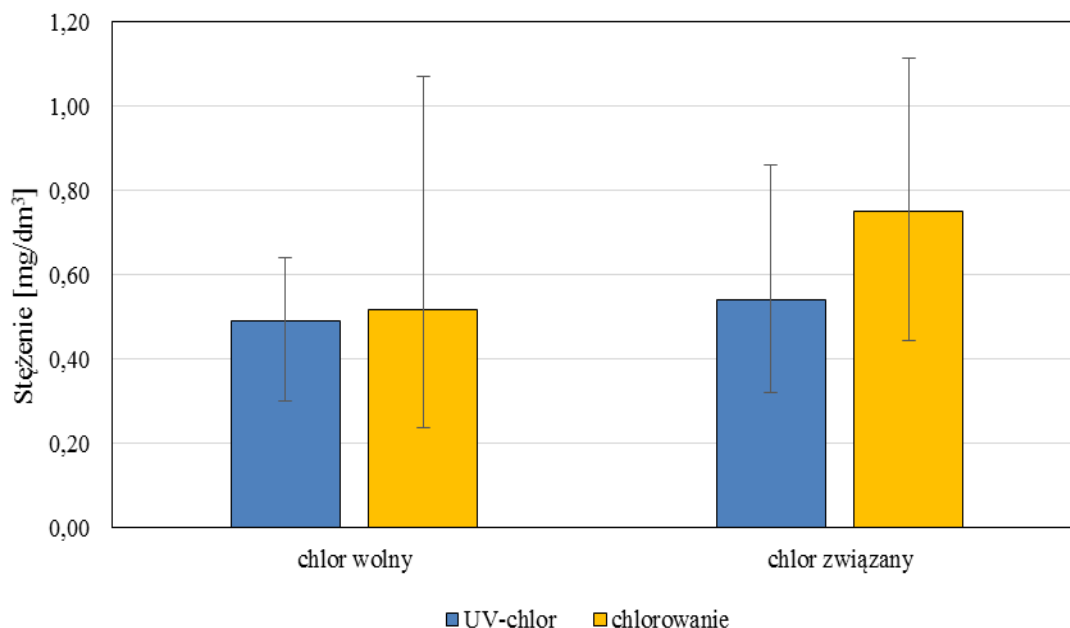
W tabeli 2. przedstawiono wartość średnią, minimalną i maksymalną oznaczonych parametrów fizyko-chemicznych podczas dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji UV-chlor.

Tabela 5. Wyniki badań fizyko-chemicznych uzyskane podczas dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji UV-chlor

	N org [mg/dm ³]	C org [mg/dm ³]	liczba osób	pH	PEW [mS/cm]	chlor związany [mg/dm ³]	chlor wolny [mg/dm ³]	Br- [mg/dm ³]
Chlor								
średnia	0,80	3,12	128	7,29	1,01	0,75	0,52	0,43
min	0,05	1,28	31	7,14	0,78	0,44	0,24	0,38
max	2,37	7,04	267	7,45	1,33	1,12	1,07	0,46
UV-chlor								
średnia	0,79	3,02	155	7,29	0,97	0,49	0,54	0,37
min	0,06	1,95	48	7,09	0,32	0,30	0,30	0,02
max	1,99	4,90	263	7,41	1,33	0,64	0,64	0,47

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 3. przedstawiono porównanie stężenia chloru związanego i chloru wolnego podczas zastosowania obu sposobów dezynfekcji.



Rysunek 5. Porównanie stężenia chloru wolnego i chloru związanego w czasie dezynfekcji w sekwencji UV-chlor i samym chlorowaniu

Źródło: Opracowanie własne

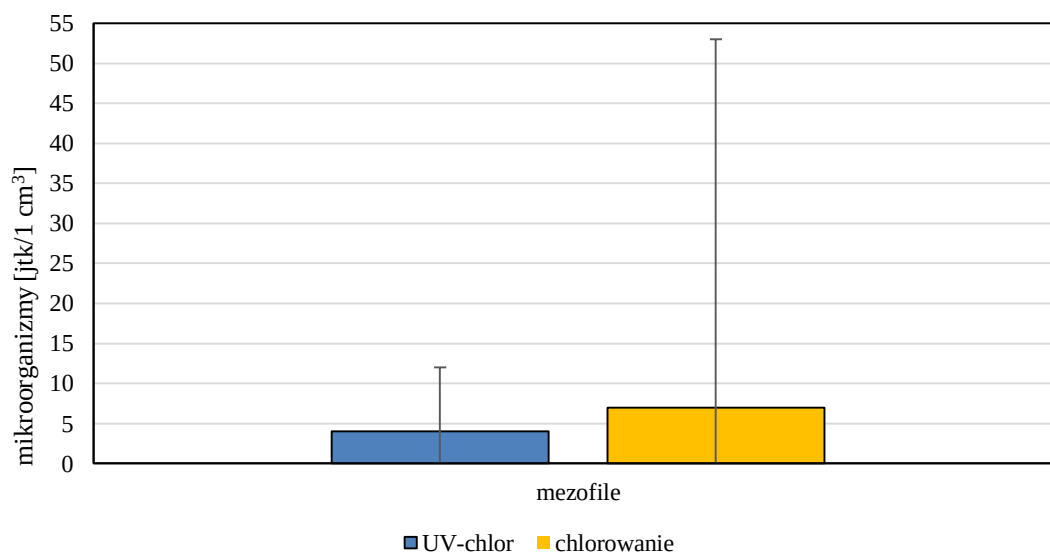
Podczas dezynfekcji samym chlorem jak i w sekwencji UV-chlor średnie stężenie chloru wolnego wynosiło odpowiednio 0,54 mg/dm³ oraz 0,52 mg/dm³. Większe wahania stężeń obserwowano podczas dezynfekcji samym chlorem. Utrzymywanie stężenia chloru wolnego na poziomie 0,5 mg/dm³ ma bardzo istotne znaczenie, ponieważ taka dawka zapewnia bezpieczeństwo mikrobiologiczne dla użytkowników basenu. Promieniowanie ultrafioletowe w technologii uzdatniania wody basenowej często wykorzystywane jest nie jako dodatkowy

środek dezynfekcyjny, ale jako czynnik usuwający chloraminy [39]. W wykonanych również obserwowano mniejsze stężenie chloru związanego podczas zastosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor, średnia $0,49 \text{ mg/dm}^3$, w porównaniu do dezynfekcji chlorem ($0,75 \text{ mg/dm}^3$).

3.2. Mikrobiologiczna jakość wody basenowej

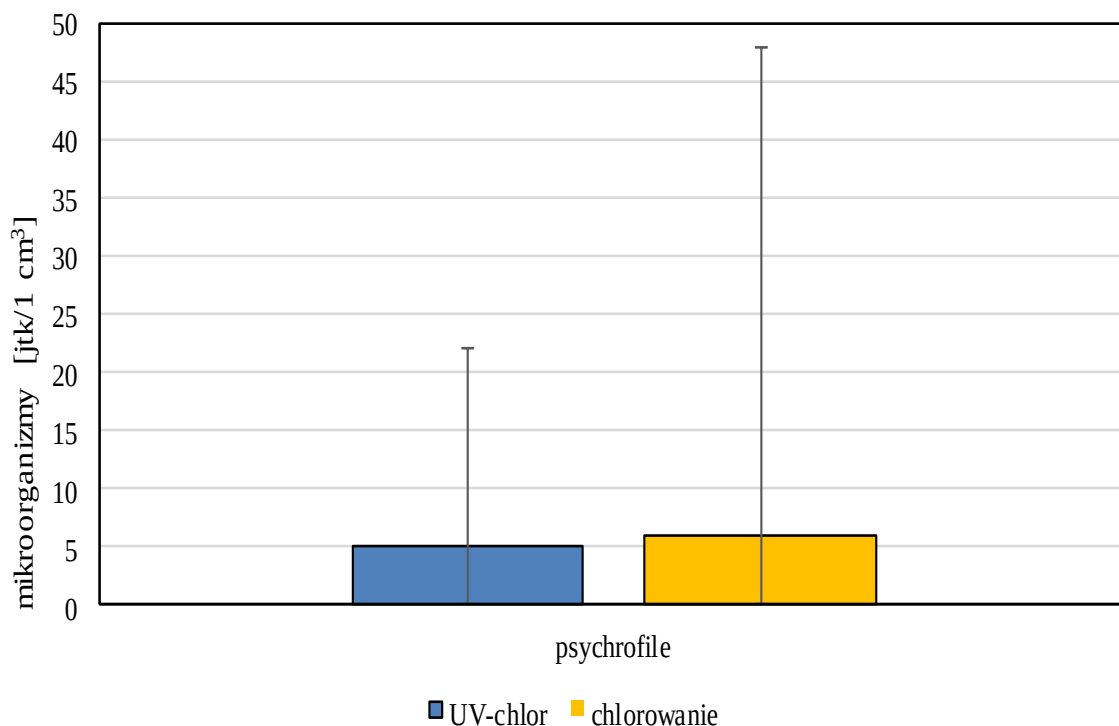
Mezofile to grupa bakterii, dla których optymalna temperatura rozwoju i wzrostu mieści się w granicach od 30°C do 40°C . Do tej grupy należy większość drobnoustrojów chorobotwórczych, dla których optymalną temperaturą rozwoju jest temperatura ludzkiego ciała. Duża ich liczba może świadczyć o źle przebiegającym procesie uzdatniania wody. Bakterie psychrofilne to bakterie nie chorobotwórcze, mające optymalną temperaturę wzrostu nie przekraczającą 20°C . Ich liczba powinna być monitorowana ze względu na to, że wytwarzają one substancje, które mogą mieć działanie toksyczne. Duży wzrost bakterii psychrofilnych może świadczyć o m.in. o obecności łatwo przyswajalnych związków organicznych.

Na rysunku 4 i 5 przedstawiono mikrobiologiczną jakość wody basenowej podczas dezynfekcji w sekwencji UV-chlor i przy samym chlorowaniu.



Rysunek 6. Ogólna liczba bakterii mezofilnych i psychrofilnych podczas dezynfekcji w sekwencji UV-chlor i przy samym chlorowaniu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 7. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych podczas dezynfekcji w sekwencji UV-chlor i przy samym chlorowaniu

Źródło: Opracowanie własne

Z przedstawionych rysunków wynika, że mikrobiologiczna jakość wody basenowej jest lepsza, gdy stosowana była sekwencja dezynfekcji UV-chlor. W przypadku bakterii mezofilnych średnia ilość w sekwencji dezynfekcji wynosiła 4 jtk/1 cm³ (jtk – jednostka tworząca kolonie), natomiast podczas samego chlorowania – 7 jtk/1 cm³. Większe wahania w ilości tych mikroorganizmów występowały podczas samego chlorowania (0 jtk/1 cm³ – 53 jtk/1 cm³), podczas gdy w sekwencji UV-chlor minimum wyniosło 0 jtk/1 cm³, a maksimum 12 jtk/1 cm³. Dla bakterii psychrofilnych różnica w średniej ilości mikroorganizmów nie była już tak znacząca. W sekwencji UV-chlor średnia wyniosła 5 jtk/1 cm³ natomiast dla samego chlorowania 6 jtk/1 cm³. Większe wahania obserwowano również podczas zastosowania samego chlorowania (0 jtk/1 cm³ – 48 jtk/1 cm³). Analizując wpływ zastosowania promieniowania ultrafioletowego o długości 254 nm wraz z chlorowaniem można stwierdzić, że ten układ daje dużo lepsze efekty w inaktywacji ogólnej liczby bakterii mezofilnych oraz psychrofilnych. Potwierdzają to wyniki przedstawione w innych pracach z tego zakresu [13, 40].

W pobranych próbkach przez cały czas wykonywania badań oznaczano również bakterie z grupy *coli*. Na filtrze umieszczonym na agarze laktozowym z TTC i tergitem

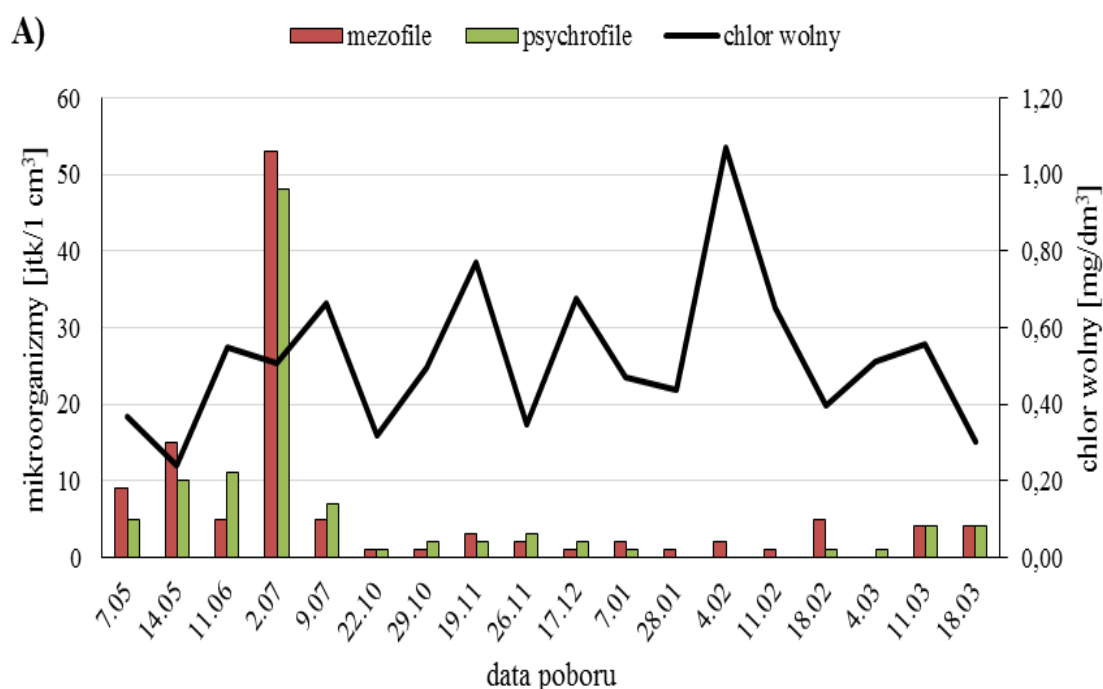
wyrastały kolonie, jednak bez przebiccia na żółto (czyli nie były to bakterie grupy *coli*). Większy wzrost kolonii na filtrze obserwowano przy sekwencji UV-chlor. Należy wspomnieć o tym, że tylko jeden raz wykryto bakterie *E. coli*. Bakterię wykryto przy poborze próbki podczas dezynfekcji w sekwencji UV-chlor.

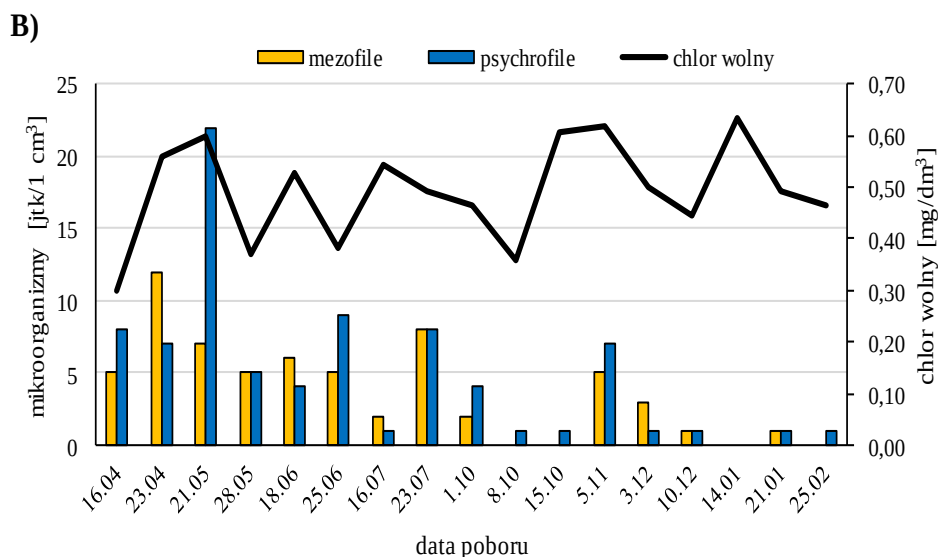
3.3. Wpływ poszczególnych parametrów fizyko-chemicznych na mikrobiologiczną jakość wody basenowej

W oparciu o uzyskane wyniki fizyko-chemicznych wykonano wykresy, które mają w sposób obrazowy porównać wpływ stosowania dezynfekcji samym chlorem i sekwencji UV-chlor na mikrobiologiczną jakość wody.

Wpływ chloru wolnego i chloru związanego

Na rysunku 6. przedstawiono wpływ stężenia chloru wolnego na liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych podczas dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor.



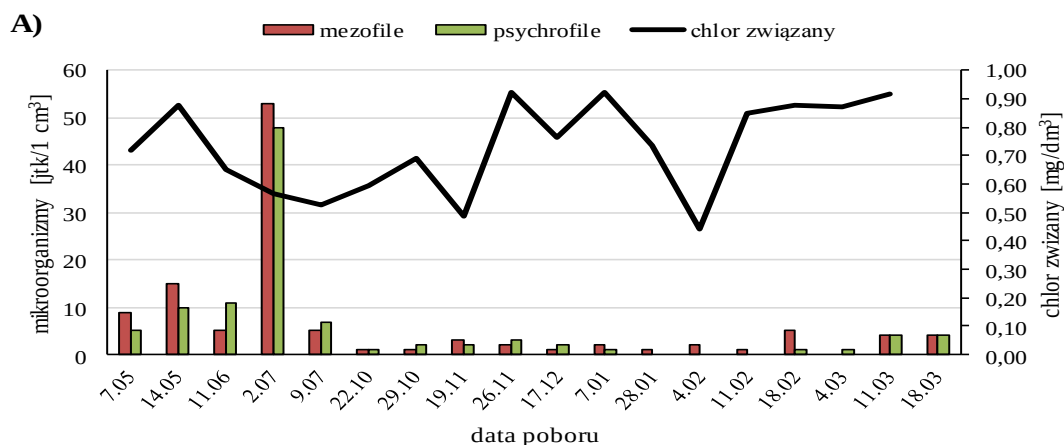


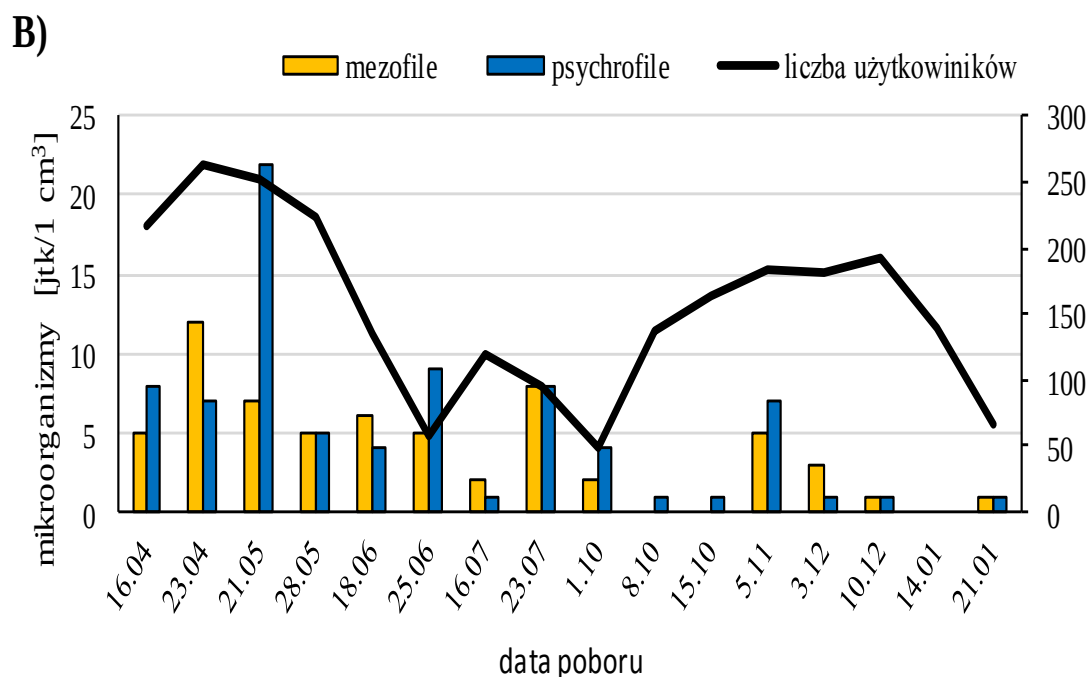
Rysunek 8. Wpływ stężenia chloru wolnego na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji UV-chlor (B)

Źródło: Opracowanie własne

Rysunek 6 A przedstawia wpływ stężenia chloru wolnego na ilość mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych. Dla najwyższego stężenia chloru wolnego, które wynosiło $1,07 \text{ mg/dm}^3$ liczba mezofili wyniosła 2 jtk/1 cm^3 , natomiast bakterii psychrofilnych nie odnotowano. W przypadku zastosowania sekwencji UV-chlor (rysunek 6 B) można zauważyć, że stężenie chloru wolnego ma większy wpływ na ilość mikroorganizmów niż podczas dezynfekcji samym chlorem. Przy wyższych stężeniach chloru wolnego odnotowywano mniejsze ilości mikroorganizmów, Bakterie psychrofilne występowały w większej ilości w porównaniu do bakterii mezofilnych.

Rysunek 7 przedstawia wpływ stężenia chloru związanego na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji chlorem i w sekwencji UV-chlor.





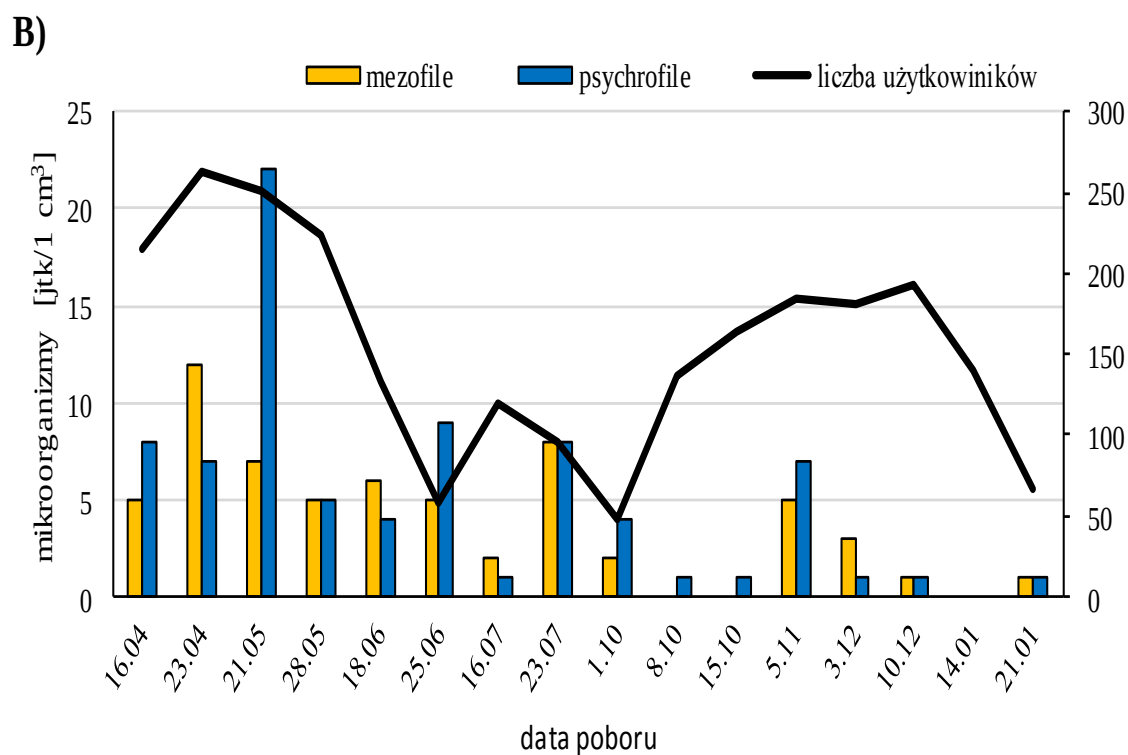
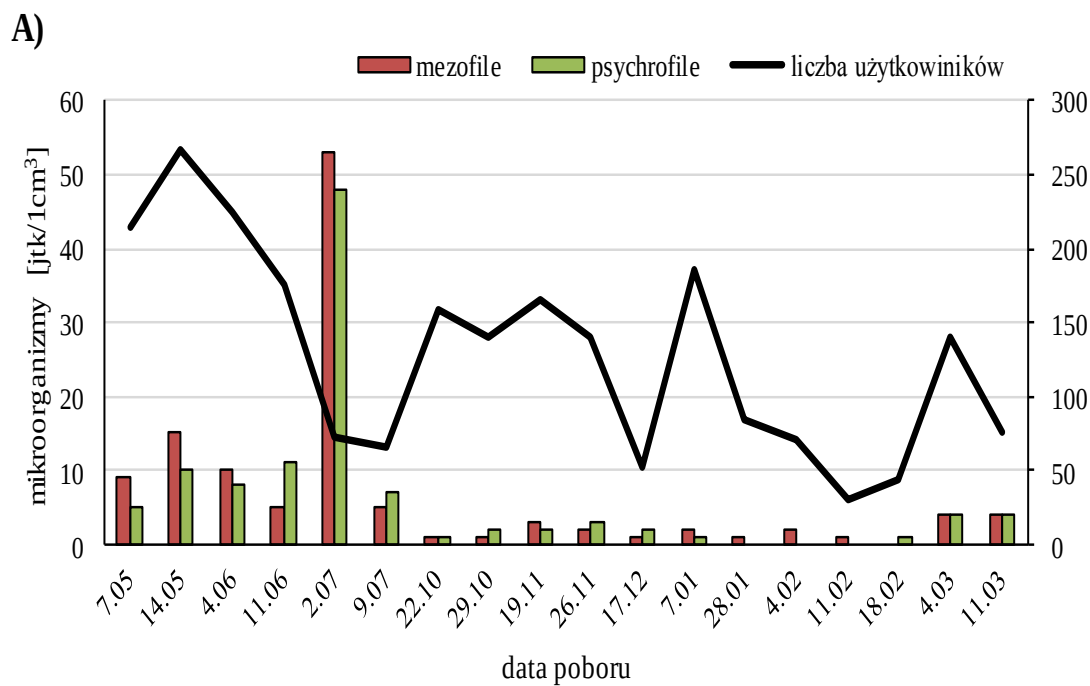
Rysunek 9. Wpływ stężenia chloru związanego na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji UV-chlor (B)

Źródło: Opracowanie własne

Chlor związany również ma właściwości bakteriobójcze. Stężenie tej substancji podczas dezynfekcji samym chlorem wykazywało duże wahania. Nie widać (rysunek 7. A) wyraźnej zależności pomiędzy stężeniem chloru związanego a liczbą mikroorganizmów. W przypadku sekwencji UV-chlor stężenie chloru związanego nie wykazywało dużych wahań w porównaniu do samego chlorowania. Dla największego stężenia chloru związanego liczba bakterii psychrofilnych wyniosła 1 jtk/1 cm³, natomiast na najmniejszego stężenia liczba mezofili i psychrofilów wyniosła odpowiednio 12 jtk/1 cm³ i 7 jtk/1 cm³.

Liczba użytkowników

Na rysunku 8. przedstawiono liczbę użytkowników basenu do momentu poboru próbek wody oraz liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji UV-chlor.



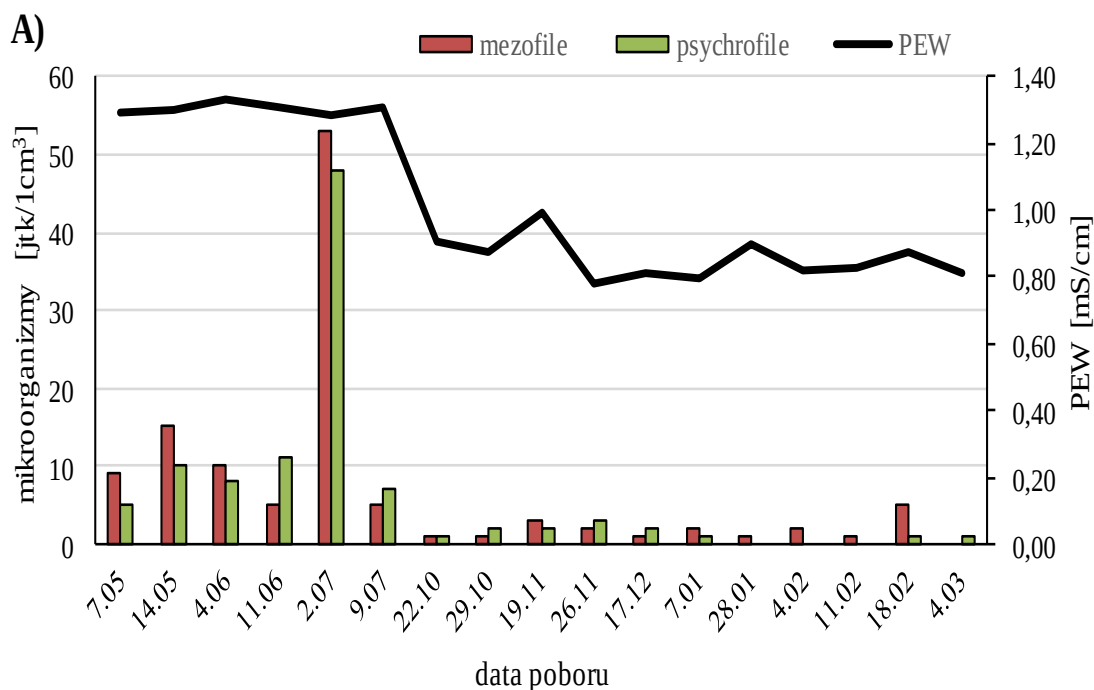
Rysunek 10. Wpływ liczby użytkowników na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor (B)

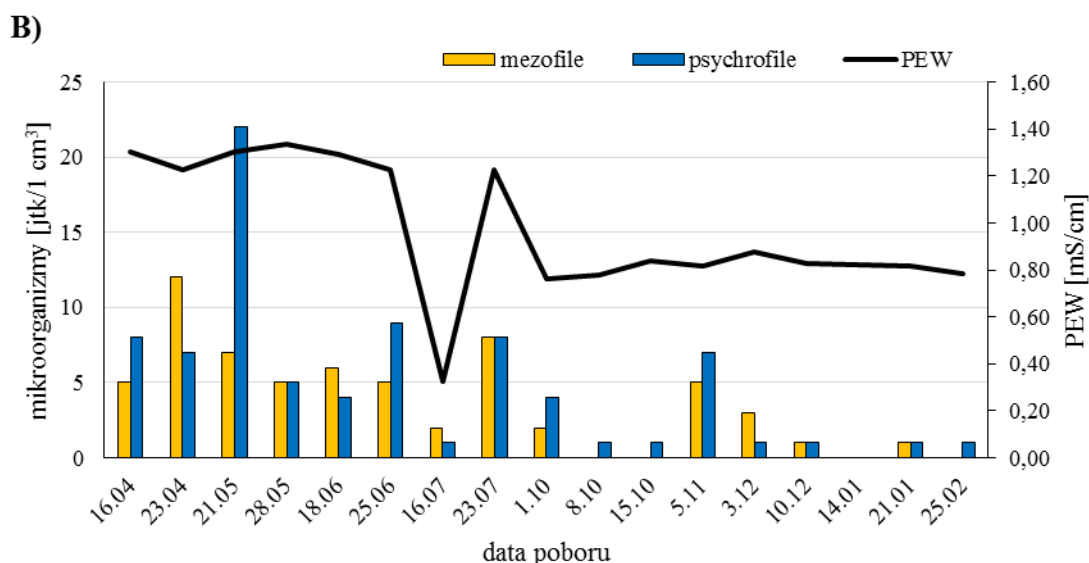
Źródło: Opracowanie własne

Liczba użytkowników basenu ma wpływ na jakość wody basenowej. Stanowią oni źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Podczas dezynfekcji samym chlorem (rysunek 8. A) przy dużej liczbie, np. 267 użytkowników odnotowywano 15 jtk/1 cm³ mezofili i 10 jtk/1 cm³ psychrofili. Podczas poboru w dniu 2.02 przy liczbie użytkowników wynoszącej 73, liczba mikroorganizmów była duża i wyniosła odpowiednio 53 jtk/1 cm³ mezofili i 48 jtk/1 cm³ psychrofili. Przy zastosowaniu sekwencji UV-chlor (rysunek 8 B) przy dużej liczbie użytkowników pojawiała się duża liczba mikroorganizmów, chociaż był wyjątek. Podczas poboru próbki w dniu 14.01, liczba użytkowników wyniosła 140 a nie wykryto bakterii mezofilnych i psychrofilnych

Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW)

Na rysunku 9. przedstawiono wartość pomierzonej przewodności elektrolitycznej właściwej oraz odpowiednio liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor.





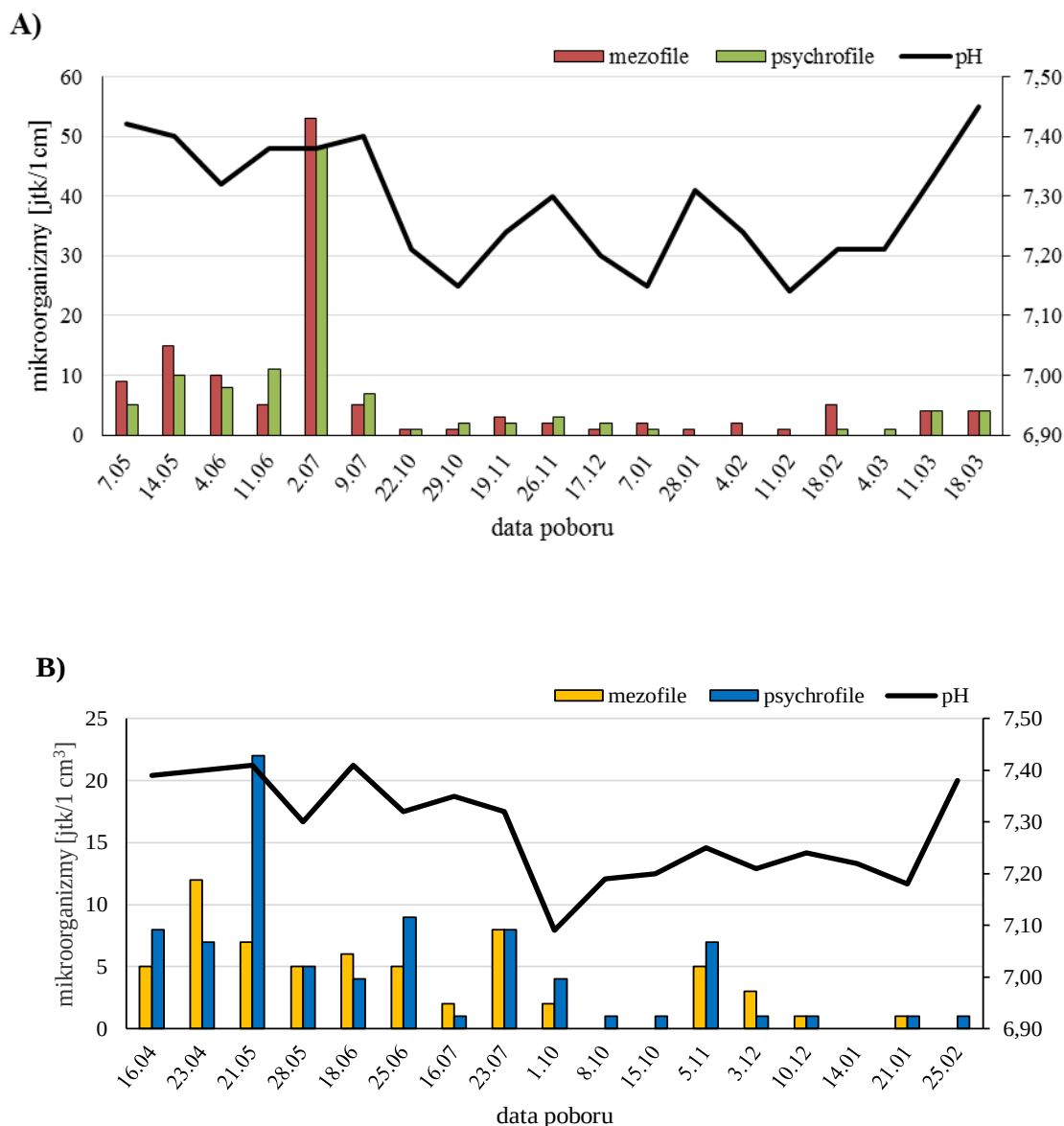
Rysunek 11. Wpływ przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor (B)

Źródło: Opracowanie własne

Rysunek 9 pokazuje, że wartość przewodności elektrolitycznej właściwej ma wpływ na mikrobiologiczną jakość wody basenowej. W przypadku samego chlorowania (rysunek 9. A), podczas pierwszych 4 poborów, zaobserwowano wysokie wartości PEW (1,29 mS/cm – 1,32 mS/cm) oraz duże ilości bakterii mezofilnych i psychrofilnych (5 jtk/1 cm³ do 15 jtk/cm³). W kolejnym poborze nastąpiło maksimum ilości mikroorganizmów (mezofile 53 jtk/1 cm³, psychrofile 48 jtk/1 cm³) oraz jedna z najwyższych wartości PEW 1,28 mS/cm. Następne próbki charakteryzowały się mniejszymi wartościami PEW oraz mniejszą liczbą bakterii mezofilnych oraz psychrofilnych. W przypadku zastosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor zależność pomiędzy PEW a liczbą mikroorganizmów jest jeszcze bardziej widoczna. Na rysunku 9 B można zauważyć zależność, że przy dużych wartościach PEW była większa liczba bakterii psychrofilnych. W pierwszych 6 poborach wartość PEW utrzymywała się na podobnym poziomie. W tym czasie liczba bakterii mezofilnych i psychrofilnych również była podobna. Wyjątek stanowi liczba bakterii psychrofilnych w 3 poborze, kiedy to odnotowano maksimum tych mikroorganizmów – 22 jtk/1 cm³.

Odczyn wody

Na rysunku 10. przedstawiono wartość pH oraz odpowiednio liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor.



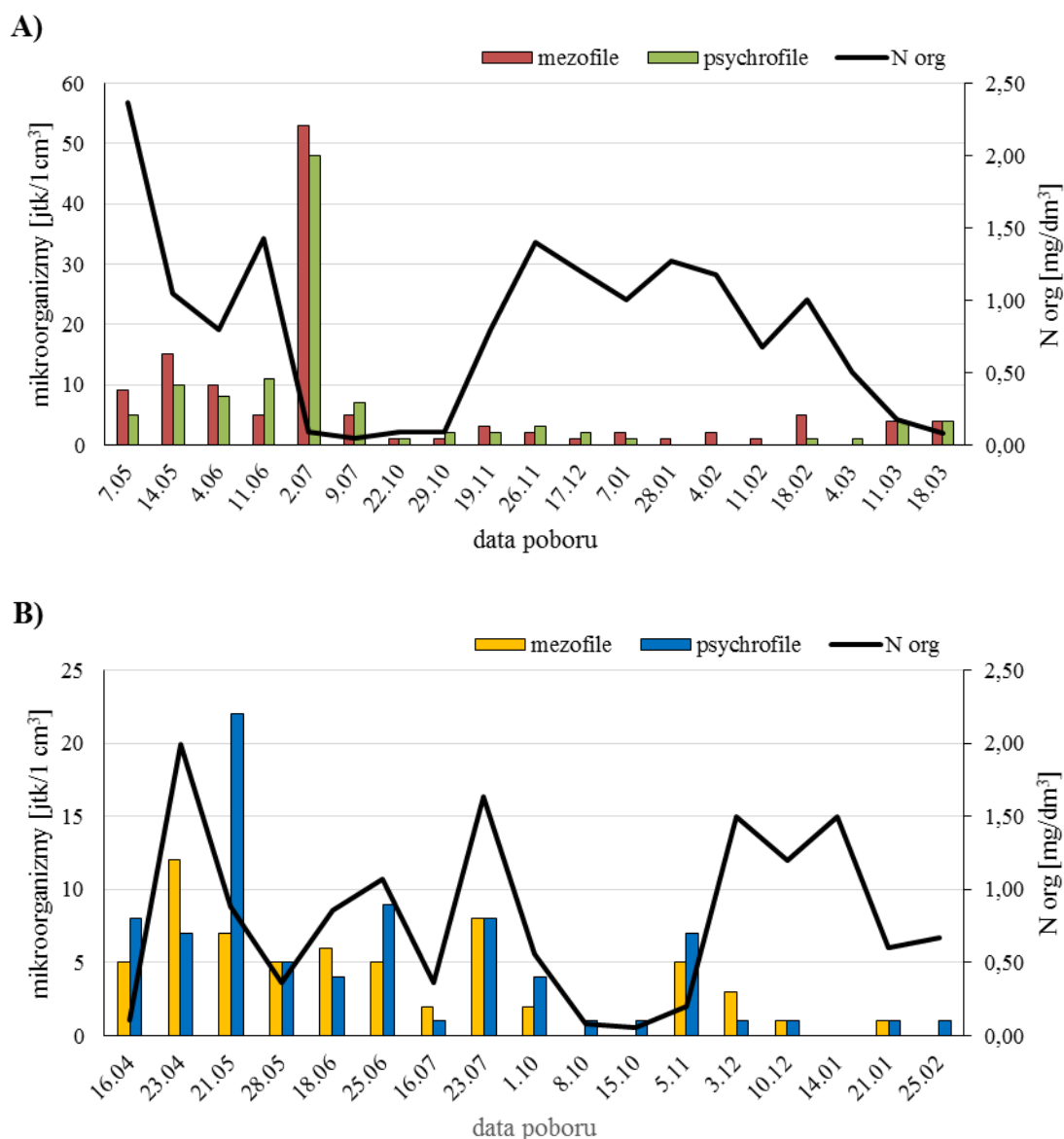
Rysunek 12. Wpływ pH na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor (B)

Źródło: Opracowanie własne

Rysunek 10. Przedstawia wpływ pH na liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych. Podobnie jak w przypadku PEW, wartość pH ma wpływ na liczbę tych mikroorganizmów. Podczas dezynfekcji samym chlorem (rysunek 10 A) wartość pH ma większy wpływ na ogólną liczbę bakterii mezofilnych niż na ogólną liczbę bakterii psychrofilnych. W przypadku zastosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor (rysunek 10 B) wartość pH ma większy wpływ na ogólną liczbę bakterii psychrofilnych. Wraz ze wzrostem pH zwiększa się ich liczba. Dla największej wartości pH, wynoszącej 7,41, odnotowano maksimum psychrofili 22 jtk/1 cm³.

Azot organiczny

Na rysunku 11. przedstawiono stężenie azotu organicznego oraz odpowiednio liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor.



Rysunek 13. Wpływ stężenia azotu organicznego na ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w dezynfekcji samym chlorem (A) i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor (B)

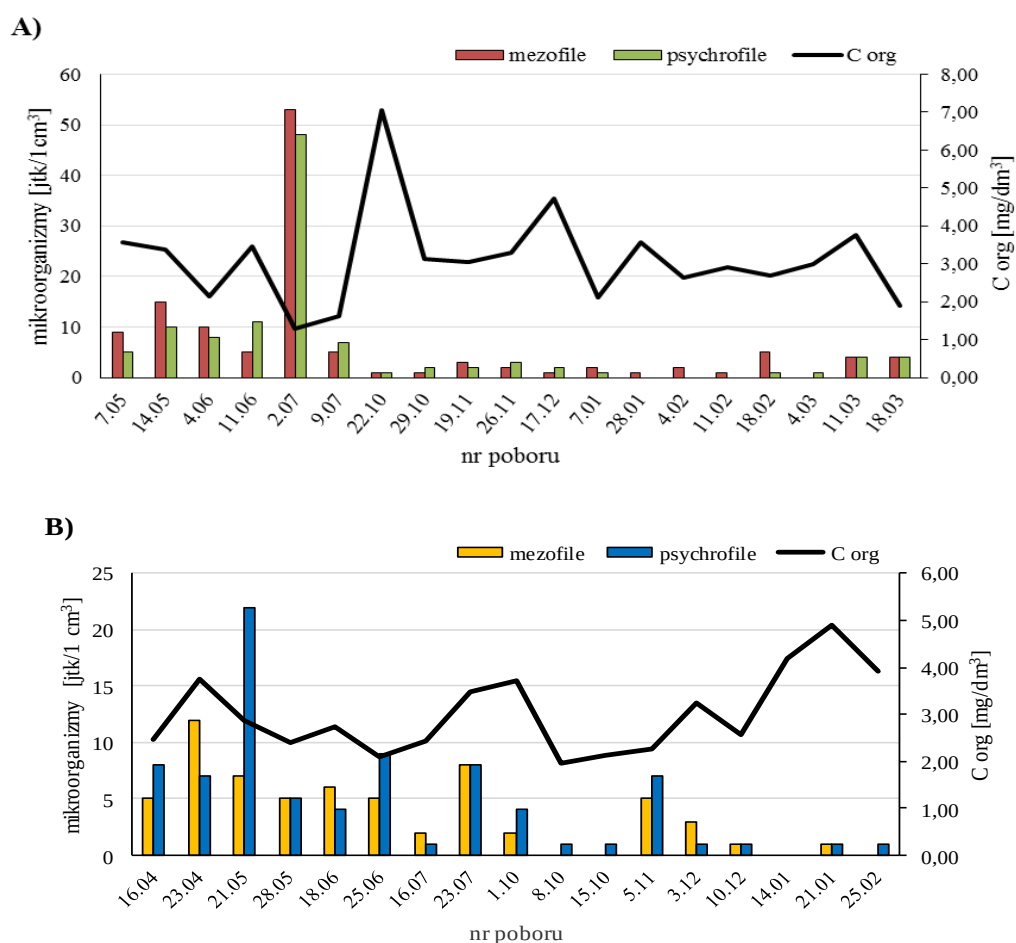
Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 11 przedstawiono zależność pomiędzy liczbą mezofili i psychrofilii a stężeniem azotu organicznego. Dla maksymalnej liczby mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych (rysunek 11. A), wynoszących odpowiednio 53 jtk/1cm³ i 48 jtk/1cm³

odnotowano jedno z najmniejszych stężeń azotu organicznego ($0,09 \text{ mg/dm}^3$). Natomiast dla najmniejszej liczby bakterii (pobory 10 – 17) stężenie N org było wysokie. W sekwencji dezynfekcji UV-chlor (rysunek 11 B) stężenie azotu organicznego ma wpływ na ilość mikroorganizmów. Zależność ta wyraźnie jest widoczna w poborach od 1 do 13. Przy najwyższych stężeniach wynoszących odpowiednio $1,99 \text{ mg/dm}^3$ oraz $1,63 \text{ mg/dm}^3$ liczba mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych była duża i wahała się od 7 jtk/1 cm^3 do 12 jtk/1 cm^3 . Dla najmniejszych stężeń N org, które wynosiły $0,06 \text{ mg/dm}^3$ i $0,08 \text{ mg/dm}^3$, oznaczono tylko 1 jtk/1 cm^3 bakterii psychrofilnych.

Węgiel organiczny

Na rysunku 12 przedstawiono stężenie węgla organicznego oraz odpowiednio liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych w czasie dezynfekcji samym chlorem i w sekwencji dezynfekcji UV-chlor.



Z rysunku 12 A wynika, że podczas dezynfekcji samym chlorem stężenie węgla organicznego ogranicza rozwój mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych. Dla maksimum tych mikroorganizmów stężenie C org było najmniejsze i wynosiło $1,28 \text{ mg/dm}^3$. W kolejnych poborach stężenie węgla organicznego wahało się od $7,04 \text{ mg/dm}^3$ do $1,91 \text{ mg/dm}^3$ a liczba mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych nie przekroczyła 4 jtk/1 cm^3 . Nieco inaczej kształtuje się zależność pomiędzy omawianymi parametrami w sekwencji dezynfekcji UV-chlor (rysunek 12 B). W próbkach z poboru nr 1 – 14 widać, że ilość węgla organicznego ma wpływ na liczbę mezofili i psychrofilii. Większe stężenie C org powoduje większą ilość tych mikroorganizmów.

Informacje przedstawione w pracy [31] wykazują, że promieniowanie UV powoduje mineralizację materii organicznej, czyli zmniejszenie stężenia węgla organicznego. W przeprowadzonych badaniach również obserwowano mniejsze stężenie C organicznego podczas sekwencji UV-chlor w porównaniu do samego chlorowania.

4. Wnioski

Badania przeprowadzone na wodzie z basenu AGH pozwoliło na określenie wpływu zastosowania niskociśnieniowej lampy UV na mikrobiologiczną jakość wody basenowej. Analiza wyników badań przedstawionych w artykule pozwoliła na wyciągnięcie kilku istotnych wniosków dotyczących wpływu zastosowania sekwencji UV-chlor.

1. Zastosowanie sekwencji dezynfekcji UV-chlor w porównaniu do samego chlorowania ma duży wpływ na jakość mikrobiologiczną wody basenowej. Porównanie obu sposobów dezynfekcji pokazuje, że sekwencja dezynfekcji daje dużo lepsze rezultaty w inaktywacji mikroorganizmów.
2. Przedstawione badania wykazują, że niskociśnieniowa lampa UV wpływa na obniżenie stężenia chloru związanego oraz wpływa na obniżenie stężenia węgla organicznego. Inne oznaczane parametry fizyko-chemiczne w porównaniu do samego chlorowania były podobne.
3. Wykonane analizy pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że podczas zastosowania dodatkowej dezynfekcji, jakim było promieniowanie UV, mikroorganizmy znajdujące się w wodzie basenowej stały się bardziej wrażliwe na parametry fizyko-chemiczne:
 - mikroorganizmy mezofilne i psychrofilne były bardziej wrażliwe na stężenie chloru wolnego i chloru związanego podczas zastosowania sekwencji dezynfekcji UV-chlor w porównaniu do samego chlorowania. Przy małych stężeniach chloru wolnego i chloru związanego obserwowano większe ilości bakterii w wodzie basenowej,

- widoczny jest znaczny wpływ przewodności elektrolitycznej właściwej i odczynu wody na liczbę bakterii podczas zastosowania sekwencji UV-chlor. Wahania przewodności elektrolitycznej właściwej i pH generowały wahania liczby mezofili i psychrofili. Przy wyższych wartościach tych wskaźników wody występowały większe ilości bakterii,
- liczba użytkowników miała większy wpływ na ilość mikroorganizmów podczas sekwencji dezynfekcji UV-chlor. Większa ilość wniesionych zanieczyszczeń, a co za tym idzie większe stężenie azotu organicznego oraz węgla organicznego, podczas zastosowania sekwencji UV-chlor miało większy wpływ na liczbę bakterii w porównaniu do samego chlorowania.

Literatura

1. Szczygłowska R. i in.: *Ocena jakości bakteriologicznej i fizyko-chemicznej wody basenowej w wybranym krytym obiekcie rekreacyjnym*, Ochrona Środowiska, 4/34, (2012) 51-56
2. Biłozor S.: *Jakość wody w krytych basenach sportowych i rekreacyjnych. Kąpiel bez bakterii*. Magazyn instalatora, 06 (2013) 50-51
3. Glauner T. i in.: *Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituent*, Water Research 39 (2005) 4494-4502
4. Wyczarska-Kokot J.: *Mikrobiologiczne wskaźniki jakości wody w pływalniach*. Rynek Instalacyjny, nr 9 (2010) 78-82
5. Biń A.K. *Uboczne produkty dezynfekcji wody w basenach pływackich*. Wodociągi i Kanalizacja, 2 (2009), 30–36
6. Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zapatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków Dz. U. 2001 nr 72 poz. 747
7. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. nr 61/2007 poz. 417 z późn. zm.
8. Simard S. i in.: *Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools*, Water Research 47 (2013) 1763-1772
9. DIN 19643 Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser, Düsseldorf 1997
10. WHO: *Guidelines for safe recreational water environments, Volume 2: Swimming pools and similar environments*, 2006
11. Magdy M, El-Salam A.: *Assessment of water quality of some swimming pools: a case study in Alexandria, Egypt*, Environ Monit Assess 184 (2012) 7395-7406
12. Wyczarska-Kokot J.: *Nowoczesne i innowacyjne technologie oczyszczania wody basenowej (cz. 2)*, Rynek Instalacyjny, 3 (2013) 70-75

13. Cassan D. i in.: *Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool*, Chemosphere 62 (2006) 1507-1513
14. Tiffany L.L.T. I in.: *Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control*, Environment International 76 (2015) 16-31
15. Kanan A. i in.: *Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids*, Water Research 45 (2011) 926-932
16. Chowdhury S. i in.: *Disinfection byproducts in swimming pool: Occurences, implications and future needs*, Water Research 53 (2014) 68-109
17. Vilhunen S. i in.: *Ultraviolet light-emitting diodes in water disinfection*, Environ Sci Pollut Res 16 (2009): 439-442
18. Gromiec M. i in.: *Dezynfekcja wody i ścieków za pomocą promieniowania UV*, Wodociągi i Kanalizacja 7 (2007) 26-29
19. Wang X. i in.: *Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water*, Water Research 45 (2012), 1225-1232
20. Weng S. i in.: *Effects of UV₂₅₄ irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools*, Water Research 46 (2012) 2674-2682
21. Weng S. i in.: *UV-induced effects on chlorination of creatinine*, Water Research 47 (2013) 4948-4956
22. Zhang X. i in.: *UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-product reduction: Comparison with chlorination*, Water Research 68 (2015) 804-811
23. Cimetiere N. i in.: *Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study.*, Microchemical Journal, Elsevier 112 (2014) 34-41
24. Wyczarska-Kokot J.: *System dezynfekcji wody basenowej wspomagany naświetlaniem promieniami UV*, Rynek Instalacyjny 12 (2009) 96-99
25. van der Kooij D.: *Biological Stability: A multidimensional quality aspect of treated water*, in: Belkin S, editor. Environmental Challenges. Springer Netherlands. Pp.25–34
26. Olejnik A. i in.: *Czy woda wodociągowa musi być dezynfekowana chemicznie?*, Ochrona Środowiska 35 (2013) 3-8
27. Świdarska-Bróz M.: *Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej*, Ochrona Środowiska 25 (2003) 4-12
28. Liu W. i in.: *Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial regrowth in drinking water distribution system*, Water Research 36 (2002) 891-898

29. Wang Q. i in.: *The relationship between Water Biostability and Initial Bacterial Growth Variations to Different Organic Carbon Concentrations*, Procedia Engineering 89 (2014) 160-167
30. Buchanan W. i in.: *Enhanced biodegradability of UV and VUV pre-treated natural organic water*, Water Supply 4 (2004) 103-111
31. Liu W. i in.: *Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water*, Science of the Total Environment 414 (2012) 576-584
32. Lamsal R. i in.: *Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter*, Water Research 45 (2011) 3263-3269
33. PN-EN ISO 6222 *Oznaczanie ilościowe mikroorganizmów zdolnych do wzrostu, Określanie ogólnej liczby kolonii metodą posiewu na agarze odżywcym*
34. PN-EN ISO 9308-1 *Wykrywanie i oznaczanie ilościowe Escherichia coli i bakterii grupy coli, część I: Metoda filtracji membranowej*
35. PN-ISO 7393-2:1997 *Oznaczanie chloru wolnego i chloru ogólnego. Metoda kolorymetryczna z N,N-dietylo-1,4-fenylodiaminą do rutynowych celów kontrolnych*
36. PN-EN 1484:1999P *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*
37. PN-EN ISO 10523:2012 *Oznaczanie pH*
38. PN-EN 27888:1999 *Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej*
39. Cimetiere N. i in.: *Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study*, Microchemical Journal 112 (2014) 34-41
40. Yoon Chun G. i in.: *Microorganism repair after UV-disinfection of secondary-level effluent for agricultural irrigation*, Paddy Water Environ 5 (2007): 57-62

mgr inż. Wioleta Zając¹, dr inż. Agnieszka Włodyka-Bergier², mgr inż. Karolina Madej-Kaczmarczyk³
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska
al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: ¹wzajac@agh.edu.pl, ²wlodyka@agh.edu.pl, ³karmadej@agh.edu.pl

Wpływ promieniowania UV₂₅₄ i wcześniejszego utleniania wody na potencjał tworzenia produktów ubocznych chlorowania

Słowa klucze: produkty uboczne dezynfekcji, chlorowanie, promieniowanie UV, ozonowanie

Streszczenie: Artykuł przedstawia wyniki badań dotyczących określenia wpływu promieniowania UV₂₅₄ na potencjał tworzenia produktów ubocznych chlorowania wody przeznaczonej do spożycia. W doświadczeniu wykorzystano próbki wody pochodzące z Zakładu Uzdatniania Wody Raba. Analizę wykonano na próbkach wody surowej, ujmowanej przed wszystkimi procesami uzdatniania oraz na wodzie po procesie ozonowania. Próbkę wody surowej oraz ozonowanej poddano naświetlaniu promieniami UV przy pomocy niskociśnieniowej lampy UV TNN 15/32 w reaktorze firmy Haraeus w dawkach promieniowania 400 J/m², 1860 J/m² oraz 10000 J/m². Następnie wyznaczono potencjał tworzenia produktów ubocznych z grupy trihalogenometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu, chloropikryny oraz kwasów halogenooctowych. W wyniku przeprowadzonego doświadczenia stwierdzono, iż zastosowanie wyłącznie ozonowania wody znacznie zmniejsza potencjał tworzenia lotnych produktów ubocznych, w tym głównie przyczynia się do zmniejszenia potencjału trihalogenometanów, halogenoacetonitryli oraz wodzianu chloralu. Zastosowanie promieniowania UV w zróżnicowanych dawkach również wpływa na zmianę potencjału tworzonych produktów ubocznych. Dla dawki 400 J/m², stosowanej najczęściej do dezynfekcji wody, odnotowano zwiększenie stężeń dla trihalogenometanów, wodzianu chloralu, chloropikryny oraz kwasów halogenooctowych w odniesieniu do wody nienaświetlanej. Z kolei sekwencyjne połączenie ozonowania i promieniowania UV przed chlorowaniem skutkuje zmniejszeniem potencjału tworzenia trihalogenometanów i halogenoacetonitryli.

1. Wstęp

Wymagania jakościowe stawiane wodzie użytkowej w głównej mierze zależą od późniejszego jej przeznaczenia. Woda do picia, z uwagi na fakt, iż posiada bezpośredni wpływ na zdrowie ludzi, powinna spełniać z reguły najwyższe standardy [1]. W celu przygotowania wody spełniającej określone wymagania jakościowe dezynfekcja stanowi proces priorytetowy, którego celem jest zapewnienie jej bezpieczeństwa bakteriologicznego. W dezynfekcji wody do picia zastosowanie znajduje szereg technologii, do których zaliczyć można przede wszystkim chlorowanie, ozonowanie oraz dezynfekcję promieniowaniem ultrafioletowym. Każda z wymienionych technologii posiada swoje zalety, ale również wady. Z tego względu coraz częściej, aby spełnić najwyższe wymagania, zapewnić wymaganą skuteczność oczyszczania wody

oraz mając na uwadze aspekt ekonomiczny, stosuje się systemy oparte na połączeniu kilku metod dezynfekcji [2].

Poważne niebezpieczeństwo, jakie towarzyszy stosowaniu dezynfektantów stanowi powstawanie całej gamy produktów ubocznych. W przypadku chlorowania, najpopularniejszej metody dezynfekcji wody do picia, generowane są związki chloroorganiczne, wykazujące działanie rakotwórcze i mutagenne [3]. Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się produktom ubocznym, ze względu na ich szkodliwy wpływ na zdrowie. Taka sytuacja również sprawia, iż w ciągu technologicznym uzdatniania wody wprowadzane są pewne modyfikacje, których celem jest ograniczenie powstawania produktów ubocznych. Przykładem takiej zmiany jest dołączenie promieniowania UV do systemu dezynfekcji wody oraz zastosowanie wcześniejszego utleniania wody.

W niniejszym artykule ukazano rezultaty badań prowadzonych na wodzie pochodzącej z Zakładu Uzdatniania Wody Raba. Przedstawiono wyniki doświadczenia wskazującego na wpływ promieniowania UV, zastosowanego w zróżnicowanych dawkach, na ilość generowanych produktów ubocznych. Scharakteryzowano także wpływ wcześniejszego utleniania wody, wprowadzonego do systemu uzdatniania wody, przed naświetlaniem promieniami UV. W rezultacie przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu zastosowanego wariantu dezynfekcji na ilość tworzonych halogenowych organicznych produktów ubocznych chlorowania dla czterech sposobów dezynfekcji wody, do których zalicza się:

- sposób oparty wyłącznie na chlorowaniu;
- sekwencję UV-chlorowanie;
- sekwencję ozon-chlorowanie;
- sekwencję ozon-UV-chlorowanie.

W opracowaniu nakreślono również szereg zagadnień teoretycznych, związanych z aspektem jakości wody do picia, a w szczególności regulacji prawnych w zakresie zawartości produktów ubocznych, możliwych metod dezynfekcji wody oraz rodzajów produktów ubocznych, jakie mogą być generowane w przypadku chlorowania wraz z możliwym ich wpływem na zdrowie człowieka.

1.1. Regulacje prawne zawartości produktów ubocznych chlorowania

W celu zapewnienia wysokiej jakości wody do picia ustanowiono dopuszczalne stężenia produktów ubocznych powstające podczas chlorowania wody. W Polsce regulacje prawne

dotyczące zawartości produktów ubocznych dezynfekcji zawarto w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [4] wraz ze zmianami wprowadzonymi w roku 2010 [5]. W tabeli 1 przedstawiono najwyższe dopuszczalne stężenia halogenowych produktów ubocznych chlorowania, jakie regulują polskie przepisy oraz wymogi stawiane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO – z ang. World Health Organization) [1] i Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA – z ang. United States Environmental Protection Agency) [6].

Tabela 6. Najwyższe dopuszczalne stężenia halogenowych produktów ubocznych w wodzie do picia

Nazwa związku	Najwyższe dopuszczalne stężenia halogenowych produktów ubocznych dezynfekcji [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]		
	Rozporządzenie Ministra Zdrowia	Zalecenia WHO	Zalecenia USEPA
Trichlorometan (TCM)	30	300	80
Bromodichlorometan (BDCM)	15	60	80
Dibromochlorometan (DBCM)	-	100	80
Tribromometan (TBM)	-	100	80
Σ THM*	100	**	80
Kwas monochlorooctowy	-	20	60
Kwas dichlorooctowy	-	50	60
Kwas trichlorooctowy	-	200	60
Dichloroacetonitryl	-	20	-
Dibromoacetonitryl	-	70	-

Źródło: Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 29 marca 2007 z późniejszymi zmianami; World Health Organization: *Guidelines for Drinking-water Quality – 4th edition*. WHO 2011; United States Environmental Protection Agency: *2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. USEPA 2012

* Σ THM (trihalometanów) oznacza sumę stężeń związków: trichlorometan, dichlorobromometan, dibromochlorometan, tribromometan

** $\frac{C_{TCM}}{GV_{TCM}} + \frac{C_{BDCM}}{GV_{BDCM}} + \frac{C_{DBCM}}{GV_{DBCM}} + \frac{C_{TBM}}{GV_{TBM}} \leq 1$ przy czym C - koncentracja, GV – wartość dopuszczalna

Polskie przepisy, w odniesieniu do wymogów stawianych przez WHO oraz USEPA, obejmują stosunkowo niewielką grupę produktów ubocznych jednak są one znacznie bardziej rygorystyczne. W przypadku trichlorometanu najwyższe dopuszczalne stężenie tego związku w wodzie do picia wynosi $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i jest to wartość 10 krotnie niższa niż zalecenia WHO. Dla bromodichlorometanu dopuszczalna zawartość jest również znacznie niższa niż wymagania stawiane przez WHO czy USEPA. Jedynie w odniesieniu do Σ THM (sumy trichlorometanu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu oraz tribromometanu) polskie regulacje są mniej restrykcyjne niż amerykańskie. W Polsce zawartość Σ THM wynosi $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast USEPA dopuszcza stężenie $80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Z kolei WHO nie wprowadza wartości dopuszczalnej

Σ THM, ale sumy ilorazów stężeń poszczególnych związków z grupy THM i ich najwyższego dopuszczalnego stężenia. Uzyskany rezultat nie może przekraczać wartości 1.

Polskie prawodawstwo nie wprowadziło dotychczas regulacji dotyczących zawartości kwasów halogenooctowych, pomimo iż ich zawartość jest określona przez WHO dla kwasu monochlorooctowego, dichlorooctowego oraz trichlorooctowego odpowiednio na poziomie 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska również przyjęła limity dla tych związków równe 60 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ponadto WHO określa maksymalną zawartość dwóch związków z grupy halogenoacetonitryli, a mianowicie dichloroacetonitrylu oraz dibromoacetonitrylu na poziomie odpowiednio 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 70 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dla pozostałych oznaczanych halogenowych organicznych produktów ubocznych chlorowania nie wyznaczono do tej pory granicznych zawartości w wodzie do picia.

1.2. Dezynfekcja wody

Dezynfekcję wody można uzyskać stosując w tym celu zarówno fizyczne, jak i chemiczne metody. Chemiczne metody dezynfekcji wiążą się z wprowadzeniem do wody substancji chemicznych, które niszczą bakterie zawarte w wodzie. Mechanizm działania tej metody polega na przenikaniu środków chemicznych do wnętrza komórek bakterii i w konsekwencji spowodowanie w nich zaburzeń enzymatycznych. Do metod chemicznych zaliczyć można stosowanie silnych utleniaczy takich jak chlor, podchloryn sodu czy ozon [7]. Z kolei dezynfekcja wody z wykorzystaniem metod fizycznych i fizykochemicznych opiera się na niszczeniu bakterii i organizmów chorobotwórczych za pomocą czynników powodujących zmiany mechaniczne struktury komórek. Do tych metod zaliczyć można przede wszystkim gotowanie, promieniowanie UV czy ultradźwięki [8].

1.2.1. Chlorowanie

Chlorowanie jest najbardziej rozpowszechnioną i najtańszą metodą dezynfekcji wody [9]. Polega ona na wprowadzaniu do wody określonych dawek wolnego chloru, dwutlenku chloru lub związków chloru, jak na przykład podchloryn sodu. Wymienione substancje są silnymi utleniaczami, które posiadają zdolność do utlenienia domieszek lub zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych zawartych w wodzie [10,11]. Metoda ta posiada główną zaletę jaką jest trwała ochrona przed wtórnym namnażaniem się organizmów. Natomiast wadą jest tworzenie się licznych produktów ubocznych [8].

1.2.2. Ozonowanie wody

Ozon to alotropowa odmiana tlenu. Związek ten posiada silne właściwości utleniające, co bezpośrednio wiąże się z jego wysokim potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym równym 2,07 V [12]. W porównaniu do chlorowych dezynfektantów, szczególną zaletą ozonu jest jego bezpieczne i przyjazne dla środowiska działanie. Mikroorganizmy, substancje szkodliwe oraz barwniki są niszczone bezpośrednio poprzez utlenianie, nie generując przy tym szkodliwych chlorowanych produktów ubocznych [13].

Ozon znajduje powszechne zastosowanie w uzdatnianiu wody pitnej, jak również wody wykorzystywanej na cele przemysłowe. Wprowadzenie ozonowania w systemie uzdatniania wody ma na celu utlenianie zanieczyszczeń, a w rezultacie poprawę smaku, zapachu oraz dekoloryzację wody. Ponadto ozonowanie jest stosowane w celach dezynfekcyjnych, aby zniszczyć bakterie i wirusy zawarte w wodzie [14]. W praktyce związek ten zazwyczaj jest wytwarzany w miejscu stosowania. W przypadku Zakładu Uzdatniania Wody Raba, z którego pobrano wodę do badań, ozonowanie stanowi pierwszy element ciągu technologicznego, w którym ozon (wytworzony z tlenu zawartego w powietrzu pod wpływem wyładowań elektrycznych) niszczy mikroorganizmy znajdujące się w wodzie.

Ozonowania wody nie stosuje się jako dezynfekcji końcowej, co wynika z nietrwałości ozonu w wodzie i brakiem zabezpieczenia sieci dystrybucyjnej przed wtórnym skażeniem bakteryjnym. Ponadto ozonowanie prowadzi do powstania wielu produktów reakcji ozonu z materią organiczną. Ozon w intensywny sposób reaguje z materią organiczną, przyczyniając się do rozpadu większych cząstek substancji humusowych na mniejsze oraz generuje powstanie niskocząsteczkowych związków organicznych należących głównie do aldehydów, krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych i ketokwasów, przy czym należy zaznaczyć, iż tworzone związki charakteryzują się znaczną biodegradowalnością [15].

1.2.3. Dezynfekcja wody promieniami UV

Promieniowanie ultrafioletowe to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali z zakresu 100-400 nm. Wśród widma promieniowania UV można wydzielić trzy znaczące pasma: UV-A (400-320 nm), UV-B (320-290 nm) oraz UV-C (290-200 nm) [16]. Promieniowanie to posiada silne właściwości bakteriobójcze, szczególnie dotyczy to promieniowania o długości fali 254-265 nm (w zakresie UV-C). Promieniowanie z zakresu UV-C działa na DNA bakterii i wirusów, przy czym najskuteczniejsze działanie obserwuje się przy długości fali 260 nm [17].

Najważniejszym etapem w technologii dezynfekcji promieniami UV jest określenie dawki promieniowania, która zależy od natężenia promieniowania oraz czasu ekspozycji. Dawka promieniowania jest obliczana jako iloczyn intensywności promieniowania, wyrażonej w W/m^2 oraz czasu ekspozycji, wyrażonego w sekundach. Zastosowanie promieniowania powoduje natychmiastową reakcję fotochemiczną w DNA komórek bakterii. Promieniowanie UV-C jest absorbowane przez struktury genetyczne DNA drobnoustrojów, w wyniku czego następuje ich zniekształcenie, uniemożliwiające proces ponownego odtworzenia. W rezultacie tej reakcji mikroorganizmy zostają zabite lub też tracą one zdolność do rozmnażania się. Należy podkreślić fakt, iż poszczególne mikroorganizmy posiadają różną odporność na działanie promieniowania ultrafioletowego, z tego względu konieczny jest dobór odpowiedniej dawki promieniowania. Skuteczność promieniowania UV zależy od odporności mikroorganizmów na penetrację promieni UV do wnętrza ich komórek. Na potrzeby dezynfekcji wody pitnej przyjęto skuteczność względem bakterii *Escherichia coli* na poziomie 99,9%. Taką skuteczność zapewnia dawka $UV = 400 J/m^2$.

Dezynfekcja wody za pomocą promieniowania UV wykazuje szereg zalet. Przede wszystkim pozwala ona na uniknięcie wprowadzania do wody środków chemicznych, w wyniku działania których mogą powstać szkodliwe produkty uboczne. Ponadto zastosowanie tej metody nie zmienia składu fizykochemicznego wody, jak również jej smaku i zapachu. Występuje jednak znacząca wada zastosowania promieniowania UV w dezynfekcji wody, polegająca na tym, iż działanie dezynfekujące występuje tylko w momencie naświetlania wody tymi promieniami, natomiast nie zapobiega ono wtórnemu rozwojowi bakterii. Dodatkowo występuje warunek ograniczający zastosowanie tej metody polegający na tym, że woda poddawana naświetlaniu nie może zawierać cząstek koloidalnych i zawieszonych, które mogłyby przyczynić się do pochłonięcia pewnych ilości promieniowania, tym samym przyczyniając się do zmniejszenia efektów dezynfekcji [7].

1.3. Produkty uboczne chlorowania wody

Uboczne produkty dezynfekcji to grupa niepożądanych substancji, tworzonych na skutek reakcji środków dezynfekujących wraz z domieszkami i zanieczyszczeniami zawartymi w wodzie. W rzeczywistości pod pojęciem produktów ubocznych kryją się setki, a nawet być może tysiące związków powstających pod wpływem reakcji poszczególnych utleniaczy z substancjami organicznymi występującymi w wodach. Większość tych związków występuje w niewielkich ilościach, rzędu milionowych części grama przypadających na litr wody. Jednak

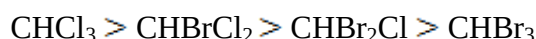
ze względu na toksyczny, mutageny i kancerogeny charakter muszą być brane pod uwagę w końcowej ocenie jakości wody uzdatnionej [18].

Odkrycie ubocznych produktów dezynfekcji datuje się na rok 1974 [18] kiedy to ukazały się pierwsze publikacje na temat występowania chloroformu i innych związków z grupy trihalometanów w wodach poddanych chlorowaniu. Od tego momentu obserwuję się ciągły wzrost zainteresowania tymi substancjami, podyktowany głównie tym, iż produkty uboczne dezynfekcji mogą mieć szkodliwy, w tym kancerogeny, wpływ na organizm człowieka [18,19,20].

Tworzenie produktów ubocznych dezynfekcji wiąże się z dodaniem do wody silnego utleniacza, który działa na zawarte w wodzie substancje organiczne, zwane prekursorami ubocznych produktów dezynfekcji. W zależności od stosowanej technologii dezynfekcji wody, co w głównej mierze wiąże się z użyciem określonego typu środka dezynfekującego, powstają różne produkty uboczne. Zdecydowaną większość wśród generowanych produktów ubocznych stanowią związki organiczne, jednak w procesie dezynfekcji powstają również produkty nieorganiczne, których przykładem są bromiany, chloryny czy chlorany [18,19].

W przypadku chlorowania, najczęstszego sposobu dezynfekcji wody, istnieje niebezpieczeństwo powstawania wielu potencjalnie groźnych produktów ubocznych. Jednak zagrożenie wynikające z tych produktów ma drugorzędne znaczenie w stosunku do niebezpieczeństw, jakie wynikają niewłaściwej dezynfekcji wody. Obecnie, mając świadomość powstawania szkodliwych dla zdrowia produktów ubocznych chlorowania, coraz częściej chlor zastępowany jest przez bezpieczniejszy utleniacz, jakim jest dwutlenek chloru lub ozon. Jednak nadal, biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny, chlor pozostaje bezkonkurencyjny [18,19].

Do głównych produktów ubocznych chlorowania wody zalicza się przede wszystkim trihalogenometany (THM), kwasy halogenooctowe (HAAs), halogenoacetonitryle (HAN), halogenoketony (HK), wodzian chloralu (CH) oraz chloropikrynę (CP). Z kolei stężenie tych związków w wodzie po chlorowaniu zależy od szeregu czynników, w tym dawki chloru, pH, temperatury, zawartości bromków oraz ilości i jakości materii organicznej [21,22]. Należy jednak zaznaczyć, iż wśród produktów chlorowania największą ilość stanowią trihalogenometany, przy czym stężenia THM można uszeregować w następujący sposób [23]:



Większość ubocznych produktów chlorowania wody stanowią związki chloroorganiczne, chociaż pod wpływem tego dezynfektanta mogą powstać również substancje niezawierające chloru w cząsteczce np. kwasy karboksylowe [24]. Odrębną grupę ubocznych produktów, powstałych w wyniku chlorowania wody, stanowią związki bromo-

i chlorobromoorganiczne, które powstają na skutek utlenienia bromków zawartych w wodzie. Tak więc w przypadku wód zawierających bromki powstają bromowe pochodne związków organicznych. Mechanizm procesu polega na tym, iż bromki pod wpływem chloru ulegają utlenieniu do jonów podbromianowych, które z kolei bardzo łatwo reagują z substancjami organicznymi. W przypadku, gdy stężenie bromków jest wysokie, szczególnie dla wód o dużym zasoleniu, ilość bromowych pochodnych może być większa niż pochodnych chlorowych [7].

Oczywiście analizując temat produktów ubocznych chlorowania nie sposób pominąć kwestii wpływu tych związków na zdrowie. Otóż zastosowanie chloru w technologii uzdatniania wody wiąże się z niebezpieczeństwem powstawania szeregu potencjalnie groźnych produktów ubocznych. W kolejnych punktach, niniejszego podrozdziału, przedstawiono charakterystyki najważniejszych grup produktów ubocznych chlorowania wody, a więc trihalogenometanów, kwasów halogenooctowych, haloacetonitryli, chlorofenoli, halogenoketonów oraz chloroaldehidów. W zamieszczonych opisach poszczególnych typów związków podkreślono również ich wpływ na zdrowie człowieka oraz ograniczenia ich zawartości w wodzie do picia, postulowane przez Światową Organizację Zdrowia.

1.3.1. Trihalogenometany

THM powstają w procesie chlorowania w wyniku reakcji chloru z zanieczyszczeniami organicznymi zawartymi w wodzie [9]. Reakcje te wiążą się z łączeniem cząsteczki chloru z cząsteczką związku organicznego lub też polegają na działaniu utleniającym [23]. W wyniku tych reakcji są generowane halogenowe związki organiczne, wśród których najlepiej poznaną dotychczas grupę ubocznych produktów chlorowania stanowią trihalogenometany [25]. Pod względem chemicznym są to pochodne metanu, w których trzy atomy wodoru zostały zastąpione atomami chlorowca: chloru, fluoru, bromu lub jodu. Ogólny wzór tego typu związków przyjmuje się jako $\text{CHA}_x\text{B}_y\text{C}_z$, gdzie zmienne A, B, C oznaczają halogeny: Cl, F, Br lub I. Teoretycznie możliwe jest istnienie ponad dwudziestu tego rodzaju substancji, jednak w wodzie powstają głównie cztery substancje (obecne na poziomie stężeń $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Do tych związków zalicza się [23]:

- trichlorometan (TCM) – CHCl_3 ;
- bromodichlorometan (BDCM) – CHCl_2Br ;
- dibromochlorometan (DBCM) – CHClBr_2 ;
- tribromometan (TBM) – CHBr_3 .

W najwyższym stężeniu, spośród wyżej wymienionych związków, występuje chloroform. Z kolei w wodach zawierających bromki może dojść do powstania bromowych pochodnych związków organicznych. Bromki pod wpływem chloru ulegają utlenieniu do jonów podbromianowych, które łatwo reagują z substancjami organicznymi [23].

Wiadomo, iż do prekursorów THM zalicza się głównie kwasy humusowe, chlorofil „a”, metabolity organizmów wodnych, alifatyczne hydroksykwasy kwasy mono-, di- i tri karboksylowe oraz aromatyczne kwasy karboksylowe. Jednakże proces powstawania THM w czasie chlorowania wody nie został jeszcze dostatecznie wyjaśniony. Najwięcej badań dotyczyło reakcji chloru z substancjami humusowymi. Badania te wykazały, iż przebieg reakcji powstawania THM zależy nie tylko od zawartości substancji organicznych, a więc prekursorów, ale również od szeregu innych czynników określających warunki dezynfekcji, do których należą: pH, temperatura, dawka chloru oraz czas kontaktu [23].

Ilość trihalogenometanów, jakie są tworzone w procesie chlorowania, jest zależna od ilości węgla organicznego zawartego w uzdatnianej wodzie. Zależność ta jest jednak bardzo ogólna, co oznacza, że można się spodziewać, że woda, która zawiera więcej ogólnego węgla organicznego (OWO), będzie tworzyła więcej THM pod wpływem chloru, niż woda zawierająca mniejsze ilości OWO. Wpływ prekursorów THM na ich tworzenie nie jest jedynym parametrem warunkującym powstanie tych związków. Dlatego nie może być to czynnik stosowany do przewidywania ilości generowanych THM podczas chlorowania wody [24].

Wpływ pH wody w trakcie procesu chlorowania jest jednym z głównych czynników decydującym o ilości powstających trihalometanów. Zauważa się prawidłowość, że przy wyższym pH generowana jest większa ilość THM. Taka sytuacja wynika z faktu, że reakcja odszczepiania grupy trichlorometylowej ($-CCl_3$) od cząsteczek organicznych jest katalizowana jonami hydroksylowymi. Należy jednak pamiętać, że obniżenie pH skutkuje z kolei tworzeniem większych ilości nielotnych związków halogenoorganicznych [24].

Zdecydowany wpływ na powstawanie THM ma również temperatura. Szczególnie korelacja między ilością generowanych THM a temperaturą jest obserwowana w przypadku uzdatniania wód powierzchniowych, których temperatura jest zmienna w zależności od pory roku. Taka sytuacja wpływa na sezonowe wahania stężeń THM w uzdatnianej wodzie [24].

Dawka chloru i czas kontaktu to parametry, które również mają znaczenie w przypadku tworzenia się THM. Wzrost dawki chloru wolego powoduje zwiększenie stężenia THM, co więcej w pierwszych godzinach wzrost ten jest gwałtowny, natomiast po upływie 10 godzin następuje stabilizacja stężenia THM. Z kolei wpływ czasu kontaktu rozpatrywany jest w

dwóch skrajnych przypadkach powstawania THM. Pierwszy przypadek dotyczy wód, w których reakcje między chlorem a materią organiczną są na tyle szybkie, że stężenie THM osiąga maksimum w stosunkowo krótkim czasie. Natomiast drugi przypadek odnosi się do wód, w których reakcje materii organicznej z chlorem są stosunkowo wolne i stężenie THM rośnie w ciągu stosunkowo długiego czasu kontaktu. Materia organiczna zawarta w drugim typie wód stwarza większe zagrożenie wzrostu stężeń THM w systemie dystrybucji wody. Poza tym dłuższy czas kontaktu sprzyja również generowaniu większych ilości kwasów halogenooctowych i halogenoacetonitryli [22,24].

Trihalogenometany oraz inne lotne węglowodory halogenowe są oznaczane metodami chromatografii gazowej, stosując różnorodne metody izolacji i wzbogacania oraz dozowania próbek do kolumny chromatografu [24].

Oznaczenie potencjału tworzenia THM, a więc wartości do jakiej stężenia mogą wzrosnąć w danym systemie, pozwala ocenić jakość wody. Metody określania potencjału tworzenia THM są przydatne również do oceny metod uzdatniania wody. Dodatkowo należy zaznaczyć, iż funkcjonują modele matematyczne, które pozwalają na obliczenie stężeń THM w wodzie w zależności od jakości wody surowej i warunków chlorowania [23].

Z definicji pojęcie potencjału tworzenia THM (THM-PT) to stężenie THM powstających w wodzie o $\text{pH } 7,0 \pm 0,2$, zawierającej nadmiar wolnego chloru (pozostały chlor w zakresie 3 do 5 mg/dm^3), przechowywanej w ciemności przez 24 godziny lub 7 dni w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Oznaczenie to pozwala na określenie zawartości prekursorów THM. Konieczne jest, aby przy wyniku zapisany był czas kontaktu z chlorem THM-PT 24 godziny lub THM-PT 7 dni [23].

Przypuszcza się, że większość THM obecnych w wodzie, jest ostatecznie przenoszona do powietrza, ze względu na fakt, iż są to związki lotne. Ogólnie rzecz biorąc, narażenie i ekspozycja organizmu na THM wiąże się nie tylko ze spożyciem wody pitnej. Związki te mogą przedostawać się do organizmu również przez drogi oddechowe oraz poprzez skórę, podczas kąpieli. Szczególne znaczenie tych sposobów przedostawania się THM do organizmu człowieka obserwuje się podczas kąpieli w basenach, ze względu na fakt, iż stężenia THM w chlorowanej wodzie basenowej mogą osiągać znacznie wyższe wartości niż w wodzie pitnej [1,26].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami zaklasyfikowała chloroform do grupy 2B, co oznacza, że jest to substancja możliwie rakotwórcza dla człowieka. Taka klasyfikacja wiąże się z niewystarczającymi dowodami działania rakotwórczego u ludzi.

Z kolei genotoksyczność tego związku nie została potwierdzona. Do tej samej grupy zaliczono bromodichlorometan. W testach biologicznych stwierdzono, iż związek ten wpływa na powstanie gruczolaków i nowotworów przede wszystkim nowotworu jelita grubego. Związki bromoform oraz dibromochlorometan zostały sklasyfikowane w grupie 3, a więc są to substancje obecnie niemożliwe do zaklasyfikowania jako rakotwórcze dla człowieka [1].

1.3.2. Kwasy halogenooctowe

Kwasy halogenooctowe (HAA) powstają w procesie chlorowania wody, głównie w przypadku, gdy dezynfektantem jest chlor gazowy. Mechanizm ich powstawania wiąże się z przemianami substancji organicznych, głównie kwasów humusowych i fulwowych (prekursorów HAA), pod wpływem chloru. W wyniku tych reakcji powstają przede wszystkim kwasy chlorooctowe, w tym głównie kwas monochlorooctowy [23,27].

Kwasy halogenooctowe są drugą, po trihalogenometanach, istotną, z punktu widzenia jakości zdrowotnej wody przeznaczonej do spożycia, grupą związków powstających przy procesie chlorowania wody. Do głównych przedstawicieli tej grupy zalicza się kwasy [23]:

- chlorooctowy (MCAA) - CH_2ClCOOH ;
- bromooctowy (MBAA) - CH_2BrCOOH ;
- dichlorooctowy (DCAA) - CHCl_2COOH ;
- trichlorooctowy (TCAA) - CCl_3COOH ;
- dibromooctowy (DBAA) - CHBr_2COOH .

Dodatkowo w wodzie stwierdzono obecność innych kwasów, takich jak [23]:

- tribromooctowy CBr_3COOH ;
- bromochlorooctowy (BCAA) - CHBrClCOOH ;
- dibromochlorooctowy $\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$;
- dichlorobromooctowy $\text{CCl}_2\text{BrCOOH}$.

Kwasy halogenooctowe, które są obecne w wodzie przeznaczonej do picia, są szkodliwe dla człowieka i innych jej konsumentów. Niektóre badania toksykologiczne wykazały nawet, że HAA są bardziej rakotwórcze niż THM [28]. W licznych badaniach przeprowadzonych na zwierzętach stwierdzono, iż kwas dichlorooctowy może powodować wystąpienie neuropatii, zmniejszenie masy ciała oraz powstawanie nowotworów wątroby [1,27]. Należy podkreślić fakt, iż badania dotyczące wpływu kwasów halogenooctowych na zdrowie człowieka wiązały się ze spożywaniem wody [28].

Światowa Organizacja Zdrowia zaleca ograniczenie w wodzie przeznaczonej do picia, kwasów monochlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego, w ilości odpowiednio do $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Na dzień dzisiejszy brak jest wystarczających danych do sformułowania przepisów ograniczających zawartość kwasów bromooctowych w wodzie przeznaczonej do spożycia [1]. Z kolei według przepisów Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych sumaryczna zawartość pięciu kwasów halogenooctowych (kwasu monochloro-, dichloro-, tri chloro-, monobromo- i dibromooctowego) nie może przekraczać $60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [18]. Obecnie obowiązujące w Polsce 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) wraz ze zmianami wprowadzonymi w roku 2010 nie ustala wartości dopuszczalnych w stosunku do kwasów halogenooctowych.

1.3.3. Halogenoacetonitryle

Halogenoacetonitryle (HAN) są generowane podczas chlorowania aminokwasów, protein oraz innych związków organicznych zawierających azot. Związki te, w porównaniu z trihalogenometanami oraz kwasami halogenooctowymi, są stosunkowo rzadko badane w wodach do picia. Badania głównie dotyczą dichloroacetonitrylu i jego bromianowych analogów, bromochloroacetonitrylu i dibromoacetonitrylu. Trudności w oznaczaniu tych związków wiążą się głównie z ich nietrwałością, gdyż ulegają one stopniowej hydrolizie do kwasów halogenooctowych. Stężenia HAN są niewielkie w porównaniu ze stężeniami trihalometanów. Czynniki wpływającymi na zawartość halogenoacetonitryli w wodzie jest temperatura oraz pH. Wzrost temperatury, podobnie jak spadek pH, przyczynia się do zwiększenia koncentracji tego typu związków w wodach [1,23].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami stwierdza, iż dichloroacetonitryl, dibromoacetonitryl, bromochloroacetonitryl oraz trichloroacetonitryl, nie są klasyfikowane pod względem ich rakotwórczego działania u ludzi. Natomiast w przeprowadzonych testach bakteryjnych wykazano mutagenne działanie dichloroacetonitrylu oraz bromochloroacetonitrylu. W przypadku dibromoacetonitrylu i trichloroacetonitrylu wyniki były ujemne. Światowa Organizacja Zdrowia wyznacza zalecane dopuszczalne zawartości dla dichloroacetonitrylu i dibromoacetonitrylu w uzdatnianej wodzie w ilościach odpowiednio $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $70 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1].

1.3.4. Halogenoketony i chloroaldehydy

Podczas chlorowania wody, jako produkty uboczne, powstają halogenowe związki karbonylowe w postaci halogenoketonów (HK) oraz chloroaldehydów. Do zidentyfikowanych w uzdatnianych wodach halogenoketonów zalicza się: chloropropanon, dichloropropanon, trichloropropanon, tetrachloropropanon, pentachloropropanon, heksachloropropanon, chlorobutanon, dichlorobutanon, trichlorobutanon oraz metylopentanon. Natomiast wśród chloroaldehydów wymienia się najczęściej formaldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd, dichloroacetaldehyd oraz trichloroacetaldehyd. O ilości powstających tego typu związków współdecyduje skład fizyko-chemiczny uzdatnianej wody [23].

Halogenoketony oraz chloroaldehydy w znacznym stopniu pogarszają właściwości organoleptyczne wody, ponieważ nadają one wodzie niepożądany smak i zapach. Nie jest to jednak jedyny powód, dla którego związki te powinny być usuwane z wody. Otóż w głównej mierze należy zwrócić uwagę na ich szkodliwe działanie na zdrowie człowieka. Przykładem jest formaldehyd, który został uznany za czynnik kancerogeny, wywołujący nowotwór układu oddechowego oraz acetaldehyd czy benzaldehyd, które również są podejrzewane o powodowanie chorób nowotworowych. Dodatkowo należy zaznaczyć, iż związki te są niebezpieczne dla zdrowia głównie wtedy, gdy są one wchłaniane do organizmu przez układ oddechowy [23].

Na uwagę zasługuje związek o nazwie wodzian chlorału (CH), bądź inaczej trichloroacetaldehyd. Związek ten tworzony jest jako produkt uboczny chlorowania wody, zawierającej substancje organiczne, głównie w postaci kwasów fulwowych oraz kwasów humusowych. Dodatkową informację stanowi fakt, iż trichloroacetaldehyd znalazł zastosowanie w przemyśle jako produkt pośredni w produkcji insektycydów, herbicydów oraz w przemyśle farmaceutycznym do produkcji środków nasennych. Związek ten został stwierdzony w wodzie do picia w stężeniu do $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast najczęściej stężenia tego związku nie przekraczają $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ogólnie rzecz biorąc można zauważyć prawidłowość, że stężenia wodzianu chlorału są wyższe w wodach powierzchniowych niż w wodach podziemnych oraz istnieje możliwość zwiększenia stężenia w systemie dystrybucji wody [1].

Dotychczasowe badania, związane z ekspozycją na wodzian chlorału, nie stwierdziły jego rakotwórczego działania. Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami zakwalifikowała ten związek do grupy 3, a więc substancji niemożliwych do zaklasyfikowania jako rakotwórcze dla człowieka, ze względu na niewystarczające dowody doświadczalne. Nie ma również jednoznacznych dowodów o genotoksyczności wodzianu chlorału. Natomiast

doświadczenia ukazały zwiększoną zachorowalność na choroby wątroby, w przypadku na długookresową ekspozycję na wodzian chloralu w wodzie do picia [1].

Zawartość wodzianu chloralu w wodzie do picia może być obniżana poprzez zmiany praktyk dezynfekcji, głównie poprzez zastosowanie zwiększonej koagulacji, zmiękczenia wody w celu usunięcia prekursorów organicznych oraz zastosowanie do procesu dezynfekcji chloroamin zamiast chloru. Dodatkowo zawartość wodzianu chloralu może zostać zmniejszona poprzez zastosowanie węgla aktywowanego [1].

1.3.5. Chloropikryna

Chloropikryna (CP) to zwyczajowa nazwa związku określanego mianem trichloronitrometan. Związek ten tworzony jest poprzez reakcję chloru wraz z kwasami humusowymi, aminokwasami oraz nitrofenolami. Powstawanie tego związku jest intensyfikowane obecnością azotanów. Szacuje się, że stężenie chloropikryny w wodzie pitnej jest zwykle niższe niż $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1].

Przeprowadzone badania i testy na zwierzętach laboratoryjnych wykazały, że narażenie na długoterminową ekspozycję na ten związek przyczyniło się do utraty masy ciała zwierząt, a w konsekwencji obniżeniem przeżywalności osobników populacji. Testy bakteryjne *in vivo* przeprowadzone na limfocytach potwierdziły również mutagenny i rakotwórczy charakter chloropikryny. Jednak dotychczasowe dane na temat właściwości tego związku są uznane jako niewystarczające, aby móc wprowadzić dopuszczalne zawartości w wodzie do picia, tak aby nie powodowały one szkód dla zdrowia [1].

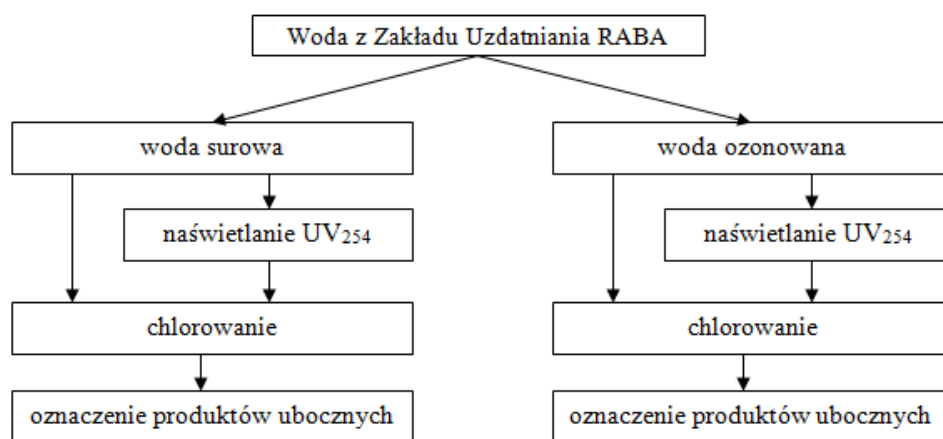
2. Materiały i metody

W badaniach wykorzystano wodę pobraną z Zakładu Uzdatniania Wody Raba, zaopatrującego w wodę do picia ponad 50% mieszkańców Krakowa. Woda surowa dla ZUW Raba pobierana jest z Jeziora Dobczyckiego, który jest sztucznym zbiornikiem retencyjnym, powstałym na skutek spiętrzenia wód Raby przez zaporę. Ciąg technologiczny na ZUW Raba, opiera się na wstępnym ozonowaniu wody surowej, koagulacji, sedymentacji, filtracji oraz dezynfekcji. W ZUW Raba ozonowanie stanowi pierwszy element ciągu technologicznego, w którym ozon (wytworzony z tlenu zawartego w powietrzu pod wpływem wyładowań elektrycznych) niszczy mikroorganizmy znajdujące się w wodzie.

Próbki wody pobrano przed wszystkimi procesami uzdatniania (woda surowa) oraz po procesie ozonowania (woda ozonowana). Próbki wody surowej oraz wody ozonowanej poddano naświetlaniu promieniami UV przy pomocy niskociśnieniowej lampy UV TNN 15/32

w reaktorze firmy Haraeus w Laboratorium Uzdatniania Wody Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska Wydziału Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska na AGH w Krakowie. Do naświetlania zastosowano zróżnicowane dawki promieniowania wynoszące odpowiednio 400 J/m^2 , 1860 J/m^2 oraz $10\,000 \text{ J/m}^2$.

Kolejnym krokiem było wyznaczenie potencjału tworzenia produktów ubocznych. W tym celu próbki wody poddano chlorowaniu dawką, dobraną w taki sposób, aby stężenie pozostałego chloru wolnego w próbce wynosiło $3\text{--}5 \text{ mg/dm}^3$ po 24 h. Po tym czasie za pomocą chromatografii gazowej oznaczano powstałe produkty uboczne chlorowania wody z grupy trihalogenometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu, chloropikryny oraz kwasów halogenooctowych. Na rysunku 1 ukazano schemat wykonanego doświadczenia.



Rysunek 15. Schemat doświadczenia

Źródło: Opracowanie własne

W próbkach wody przed ich naświetlaniem, oprócz oznaczeń zawartości poszczególnych produktów ubocznych, oznaczeniu podlegało szereg parametrów, charakteryzujących jakość wody. W celu określenia zawartości azotu organicznego wykonano oznaczenia zawartości związków azotowych – azotu azotanowego (N-NO_3), azotynowego (N-NO_2), amonowego (N-NH_4) oraz azotu ogólnego (Nog). W analizowanych próbkach wody oznaczono również stężenie bromków (Br^-) oraz węgla organicznego (OWO). Ponadto wykonano spektrofotometryczny pomiar absorbancji przy długości fali 254 nm (UV_{254}), służący do obliczenia parametru SUVA (z ang. Specific UV Absorbance), który oblicza się jako iloraz absorbancji przy długości fali 254 nm oraz stężenia węgla organicznego w wodzie. Parametr ten charakteryzuje jakościowo związki organiczne zawarte w wodzie oraz wskazuje na ich hydrofobowy i aromatyczny charakter. Opis metodyki analiz chemicznych

zastosowanych do zbadania powyższych wskaźników zanieczyszczeń można znaleźć w publikacjach [21,29].

3. Wyniki badań i ich dyskusja

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań określających jakość wody analizowanych próbek.

Tabela 7. Jakość wody surowej i ozonowanej naświetlanej różnymi dawkami promieniowania UV

Próbka wody	Dawka promieniowania UV [J/m^2]	Norg [mg/dm^3]	OWO [mg/dm^3]	SUVA [$\text{m}^{-1} \cdot \text{dm}^3/\text{mg}$]
Woda surowa	0	0.06	3.09	6.413
	400	0.13	1.61	5.921
	1860	0.21	1.08	5.711
	10 000	0.33	0.73	8.890
Woda ozonowana	0	0.09	1.90	5.506
	400	0.24	1.77	2.122
	1860	0.32	1.37	2.624
	10 000	0.36	0.81	5.180

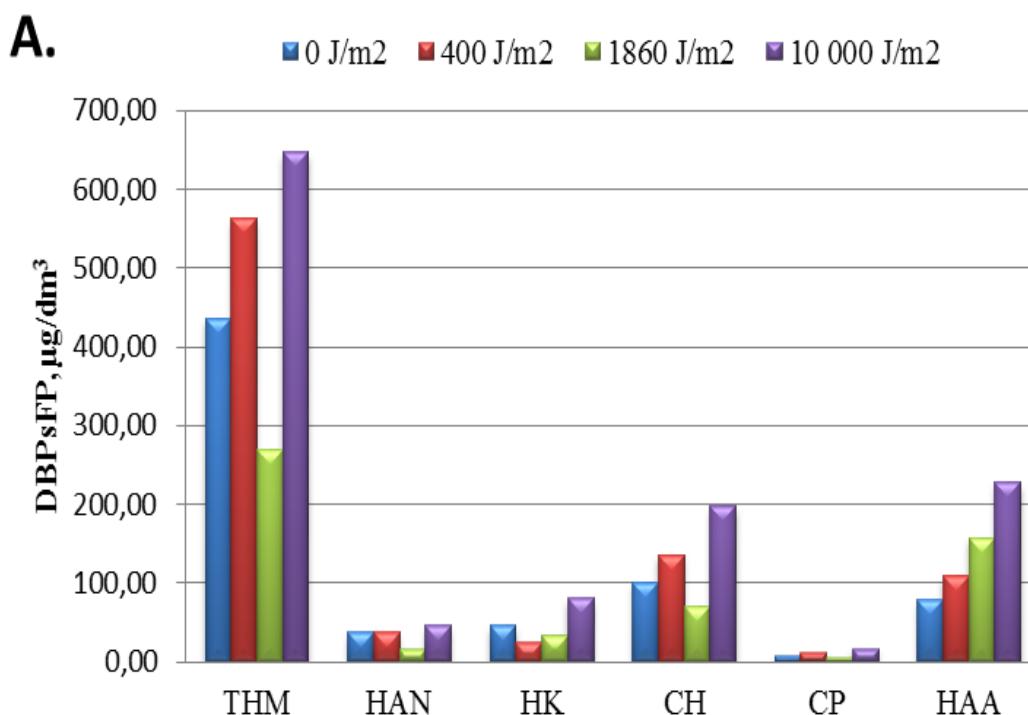
Źródło: Opracowanie własne

Dane zestawione w tabeli 2 ukazują, że zarówno w przypadku wody surowej, jak i ozonowanej, możliwe jest zaobserwowanie zmienności stężenia azotu organicznego oraz węgla organicznego w zależności od zastosowanej dawki promieniowania. Naświetlanie wody wzrastającą dawką promieniowania UV przyczyniło się do zwiększenia zawartości azotu organicznego, co spowodowane jest procesem fotolizy [30]. Odminną zależność zaobserwowano dla zawartości węgla organicznego. Większa dawka promieniowania powodowała zmniejszenie jego stężenia, co z kolei jest związane z faktem, iż wyższa energia powoduje wzmożone reakcje fotochemiczne, prowadzące do przerwania wiązań cząsteczek związków organicznych obecnych w wodzie. W rezultacie generowane są rodniki $\text{OH}^\cdot$, które utleniają materię organiczną, tworząc produkty w postaci dwutlenku węgla oraz wody [31]. W związku z tym zastosowanie sekwencji O_3 -UV spowodowało mineralizację węgla organicznego zawartego w wodzie. Rezultaty badań ukazanych przez Chin i in. [2] wskazują, iż ilość zmineralizowanego węgla organicznego rośnie wraz ze wzrostem czasu naświetlania, a więc zwiększeniem dawki promieniowania.

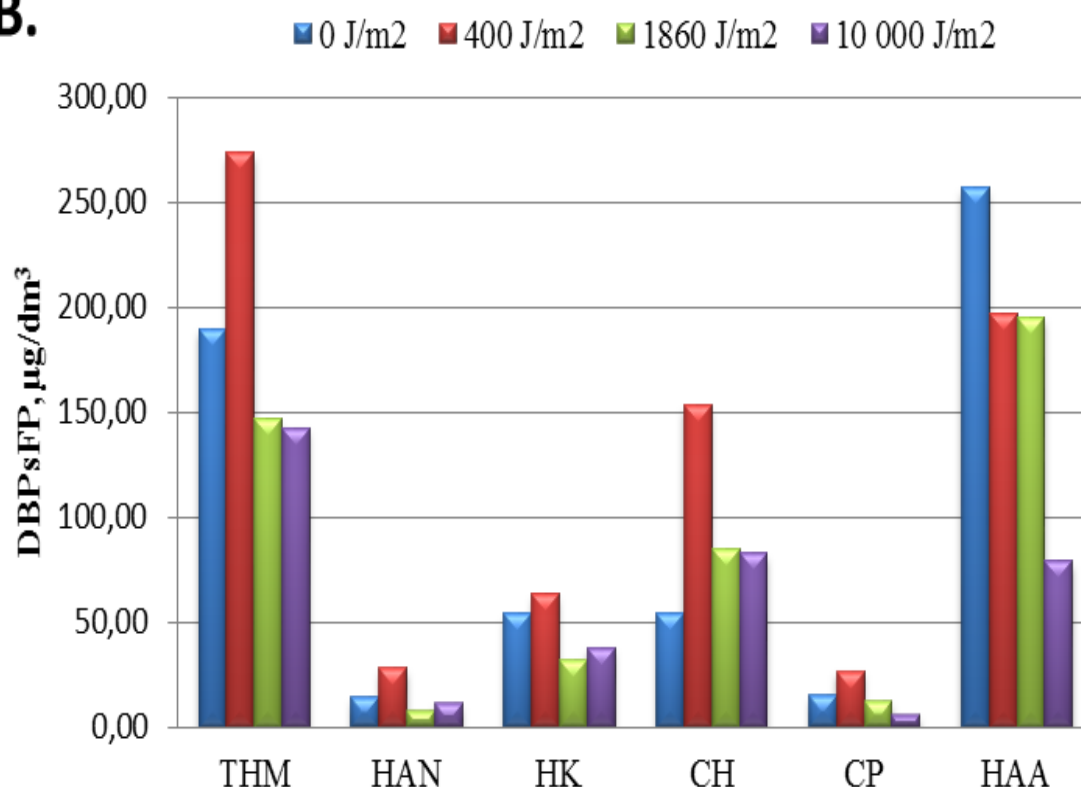
Ponadto w celu przybliżenia jakości materii organicznej w wodzie oznaczono absorbancję właściwą w nadfiolecie SUVA, będącą absorbancją w UV przy długości fali 254 nm odniesioną do jednostki masy rozpuszczonego węgla organicznego. Należy zaznaczyć, że większa wartość absorbancji właściwej wskazuje na obecność w wodzie hydrofobowych,

wielkocząsteczkowych i aromatycznych frakcji substancji organicznych [32]. W przypadku wody surowej, zastosowanie promieniowania UV w dawce 400 J/m² oraz 1 860 J/m² przyczyniło się do spadku parametru SUVA, a więc w efekcie do zmniejszenia zawartości aromatycznych frakcji materii organicznej. Z kolei dla dawki 10 000 J/m² obserwowano zwiększenie wartości parametru SUVA w odniesieniu do wody nie poddanej naświetlaniu. Woda ozonowana charakteryzowała się mniejszą zawartością aromatycznych frakcji materii organicznej o czym świadczą niższe wartości parametru SUVA niż uzyskane w wodzie surowej. Uzyskane wyniki badań ukazują iż późniejsze naświetlanie wody ozonowanej promieniami UV, bez względu na zastosowaną dawkę, prowadzi do zmniejszenia parametru SUVA. Najskuteczniejsza pod tym względem była dawka 400 J/m².

W badanych wodach, surowej i ozonowanej, oznaczeniu podlegała zawartość produktów ubocznych dezynfekcji w postaci trihalogenometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu, chloropikryny oraz kwasów halogenooctowych. Analizie poddane zostały wyniki badań laboratoryjnych dotyczących zbadania wpływu promieniowania UV₂₅₄ na potencjał tworzenia produktów ubocznych chlorowania wody. Określono również możliwość wpływu wcześniejszego utleniania wody na ilość generowanych produktów ubocznych dezynfekcji. Na rysunku 2 ukazano porównanie wpływu dawki promieniowania na potencjał produktów ubocznych (DBPsFP) dla wody surowej i po procesie ozonowania.



B.



Rysunek 16. Porównanie wpływu dawki promieniowania UV na ilość generowanych produktów ubocznych (A) woda surowa (B) woda ozonowana

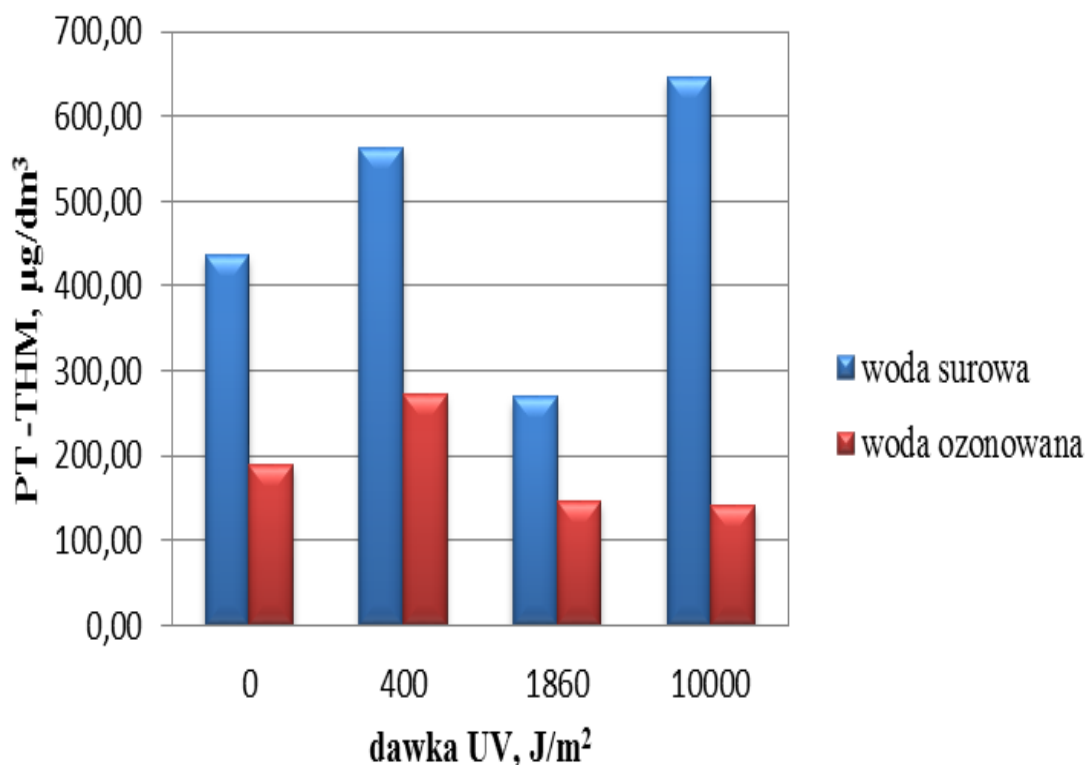
Źródło: Opracowanie własne

Rysunek 2A oraz 2B ilustruje zmiany w potencjale tworzenia produktów ubocznych chlorowania odpowiednio w odniesieniu do wody surowej oraz ozonowanej, przy pominięciu lub zastosowaniu naświetlania próbek zróżnicowanymi dawkami promieniowania UV. Uzyskane wyniki wskazują na fakt, iż woda surowa stwarza warunki do możliwości generowania znacznie wyższych stężeń produktów ubocznych, w tym w szczególności trihalogenometanów. W wodzie, w której wprowadzono dodatkowy element w uzdatnianiu w postaci ozonowania, wyznaczono niższe potencjały tworzenia THM, jednak z drugiej strony zaobserwowano niepokojące zwiększenie stężeń kwasów halogenooctowych.

W kolejnych podrozdziałach opisano wpływ stosowania dezynfekcji w postaci wyłącznie chlorowania, sekwencji UV-chlorowanie, ozon-chlorowanie a także ozon-UV-chlorowanie na potencjał tworzenia poszczególnych grup produktów ubocznych.

3.1. Potencjał tworzenia trihalogenometanów

Wyniki badań potencjału trihalogenometanów (PT-THM) przedstawiono na rysunku 3. Pod pojęciem PT-THM rozumie się sumę potencjałów tworzenia trichlorometanu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu oraz tribromometanu.



Rysunek 17. Potencjał tworzenia trihalogenometanów dla zróżnicowanych dawek UV_{254}

Źródło: Opracowanie własne

Rysunek 3 ilustruje sposób w jaki zastosowanie zróżnicowanej dawki promieniowania UV wpływa na potencjał tworzenia trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia. W pierwszej kolejności należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż wcześniejsze utlenianie wody wpływa na znaczne obniżenie potencjału tworzenia THM. W wodzie surowej, a więc w żaden sposób nie uzdatnianej, potencjał THM kształtował się na poziomie $440 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w wodzie poddanej wcześniej ozonowaniu potencjał ten był ponad dwukrotnie niższy, w granicach $190 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Redukcja potencjału tworzenia THM na skutek ozonowania wody znajduje odzwierciedlenie w kilku publikacjach, przykładowo Chin i in. [2] oraz Camel i in. [33]. Ukazano w nich możliwość zastosowania ozonowania wody w celu obniżenia stężeń THM na skutek degradacji substancji humusowych, stanowiących swoisty prekursor tworzenia tych związków, na cząstki o mniejszej wadze, które są mniej reaktywne w relacji

z chlorem. Bardzo zbliżony rezultat badań uzyskał zespół amerykańskich naukowców Hua i in. [34], którzy wykazali, iż zastosowanie wstępnego utleniania wody przyczynia się do obniżenia stężenia generowanych THM.

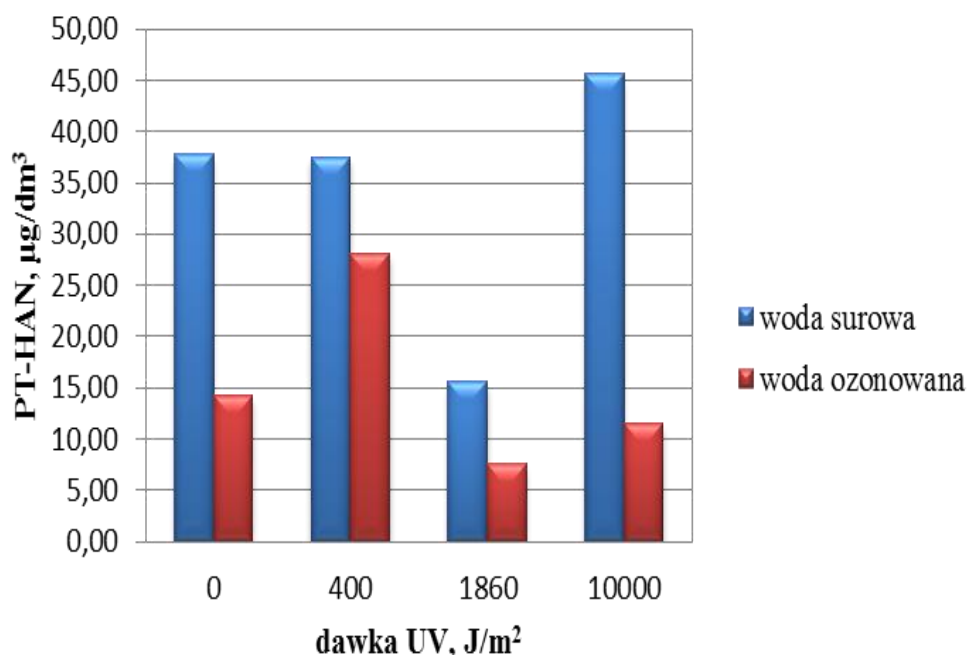
Promieniowanie UV_{254} , zastosowane jako kolejny element dezynfekcji, znacznie modyfikuje wielkość potencjału THM dla obu rodzajów wód. Dla dawki $400 J/m^2$, którą stosowanej najczęściej do dezynfekcji wody, w wodzie surowej następuje blisko 30% procentowy wzrost stężeń THM w odniesieniu do wielkości, jakie odnotowano w tej wodzie przed UV. Bardzo podobny rezultat zaobserwowano dla wody ozonowanej, w której stężenie THM wzrosło o około 45%, odnosząc wynik do wartości przed naświetlaniem promieniami UV.

Dawka promieniowania UV równa $1860 J/m^2$, zarówno w odniesieniu do wody surowej, jak i ozonowanej, przyczynia się do zmniejszenia potencjału THM. Dla wody nieuzdatnionej spadek ten wyniósł blisko 40% w odniesieniu do wartości przed zastosowaniem promieniowania UV.

Bardzo ciekawy rezultat badań uzyskano dla dawki $10000 J/m^2$, przy zastosowaniu której dla wody surowej obserwowano znaczny wzrost stężeń trihalometanów w badanej wodzie. Taka dawka promieniowania UV spowodowała zwiększenie potencjału THM w wodzie surowej do wartości $650 \mu g/dm^3$. Z kolei dla ozonowanej odnotowano spadek stężeń THM do wartości kształtującej się na poziomie $140 \mu g/dm^3$.

3.2. Potencjał tworzenia halogenoacetonitryli

Wyniki badań potencjału halogenoacetonitryli (PT-HAN) przedstawiono na rysunku 4. Pod pojęciem PT-HAN rozumie się sumę potencjałów tworzenia związków do których zalicza się: trichloroacetonitryl (TCA), dichloroacetonitryl (DCA), bromochloroacetonitryl (BCA) oraz dibromoacetonitryl (DBA).



Rysunek 18. Potencjał tworzenia halogenoacetonitryli dla zróżnicowanych dawek UV₂₅₄

Źródło: Opracowanie własne

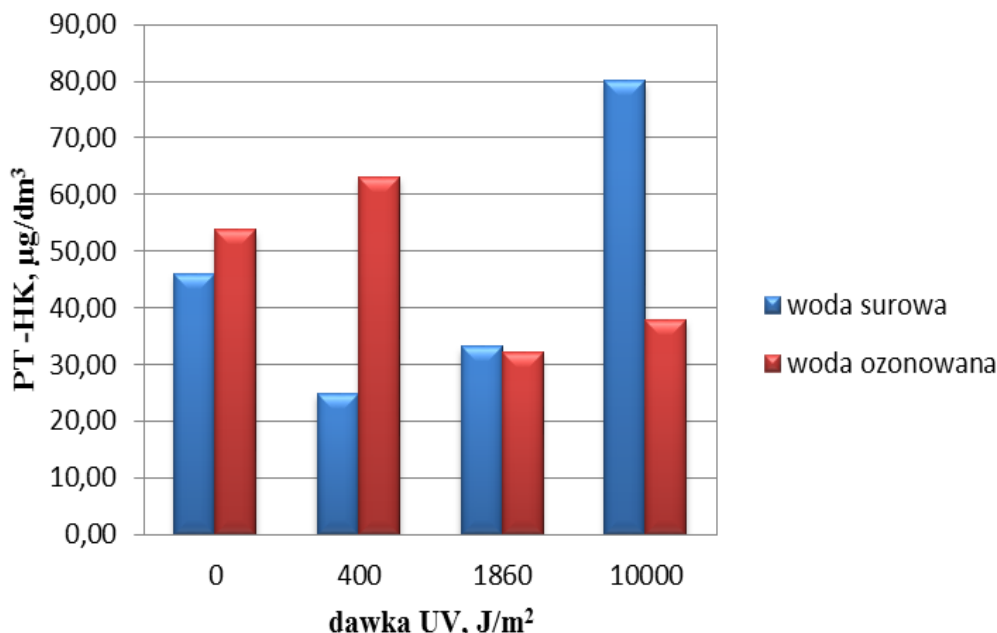
W przypadku halogenoacetonitryli dla wody surowej uzyskano wartość potencjału ich tworzenia na poziomie 38 µg/dm³. Wprowadzenie dodatkowego elementu technologicznego w postaci utleniania wody przyczyniło się do znacznego obniżenia osiąganych stężeń do wartości 15 µg/dm³. Naświetlanie próbek wody surowej oraz ozonowanej promieniowaniem UV przyczyniło się do zmian wartości potencjału, przy czym najkorzystniejszy efekt zaobserwowano dla dawki 1860 J/m².

Promieniowanie UV w dawce 400 J/m², użyte do naświetlania wody surowej, nie zmieniło potencjału tworzenia halogenoacetonitryli. Z kolei ta sama dawka w wodzie ozonowanej spowodowała dwukrotny wzrost stężenia. Zwiększenie dawki promieniowania UV do 1860 J/m² znacząco zmniejszyło potencjał tworzenia HAN dla wody surowej i ozonowanej, odpowiednio o około 60% i 50% w odniesieniu do stanu początkowego, a więc bez naświetlania UV, jaki odnotowano w tych wodach.

Najwyższa dawka promieniowania UV równa 10000 J/m² użyta do naświetlania wody surowej przyczyniła się do wzrostu potencjału tworzenia HAN, osiągając wartość 45 µg/dm³. Z kolei dla wody ozonowanej nastąpiło zmniejszenie stężenia o 20% w odniesieniu do stanu początkowego, obserwowanego w tej wodzie przed naświetlaniem promieniami UV.

3.3. Potencjał tworzenia halogenoketonów

Rysunek 5 przedstawia wyniki badań nad potencjałem tworzenia sumy związków 1,1-DCP oraz 1,1,1-TCP określanych jako PT-HK.



Rysunek 19. Potencjał tworzenia halogenoketonów dla zróżnicowanych dawek UV₂₅₄

Źródło: Opracowanie własne

Badania dotyczące potencjału tworzenia halogenoketonów w analizowanych próbkach wody wykazały, iż woda surowa zawiera mniej tego typu związków aniżeli woda uprzednio ozonowana. Różnica ta nie jest jednak znacząca dla wody surowej i ozonowanej wartości PT-HK wynoszą odpowiednio 46 µg/dm³ i 54 µg/dm³.

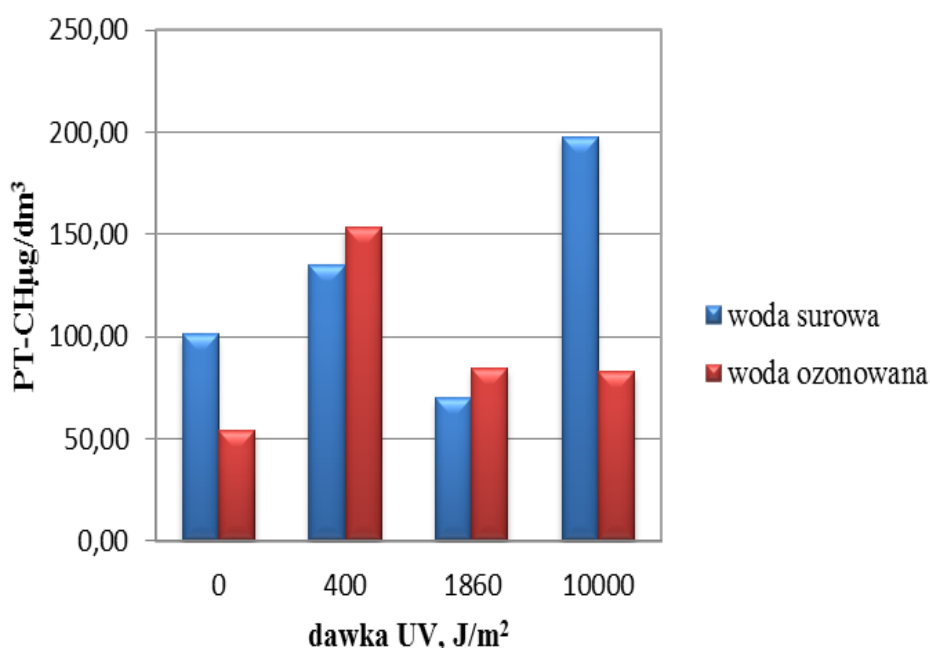
Najczęściej stosowana dawka promieniowania UV do dezynfekcji wody do picia równa 400 J/m² znacznie zmniejszyła potencjał halogenoketonów w wodzie surowej, obniżając go do poziomu 25 µg/dm³. Odmienny efekt uzyskano dla wody ozonowanej, dla której promieniowanie UV zastosowane w tej dawce zwiększyło PT-HK o około 15% w odniesieniu do stanu przed naświetlaniem próbki.

Najkorzystniejszy efekt pod kątem obniżenia potencjału tworzenia halogenoketonów miała dawka równa 1860 J/m², zastosowanie której przyniosło spadek stężeń tych związków w wodzie surowej i ozonowanej odpowiednio o około 28% oraz 40% w odniesieniu do stężeń odnotowanych w próbkach wody przed ich naświetlaniem.

Zastosowanie dawki 10000 J/m^2 znacznie zwiększyło PT-HK w wodzie surowej, uzyskując wartość $80 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, a więc o blisko 75% zwiększenie zawartości halogenoketonów w odniesieniu do stanu przed naświetlaniem. Przeciwny efekt obserwowano w wodzie poddanej wcześniej ozonowaniu, dla której widoczny był spadek stężenia do wartości $38 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

3.4. Potencjał tworzenia wodzianu chloralu

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia wodzianu chloralu PT-CH przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 20. Potencjał tworzenia wodzianu chloralu dla zróżnicowanych dawek UV_{254}

Źródło: Opracowanie własne

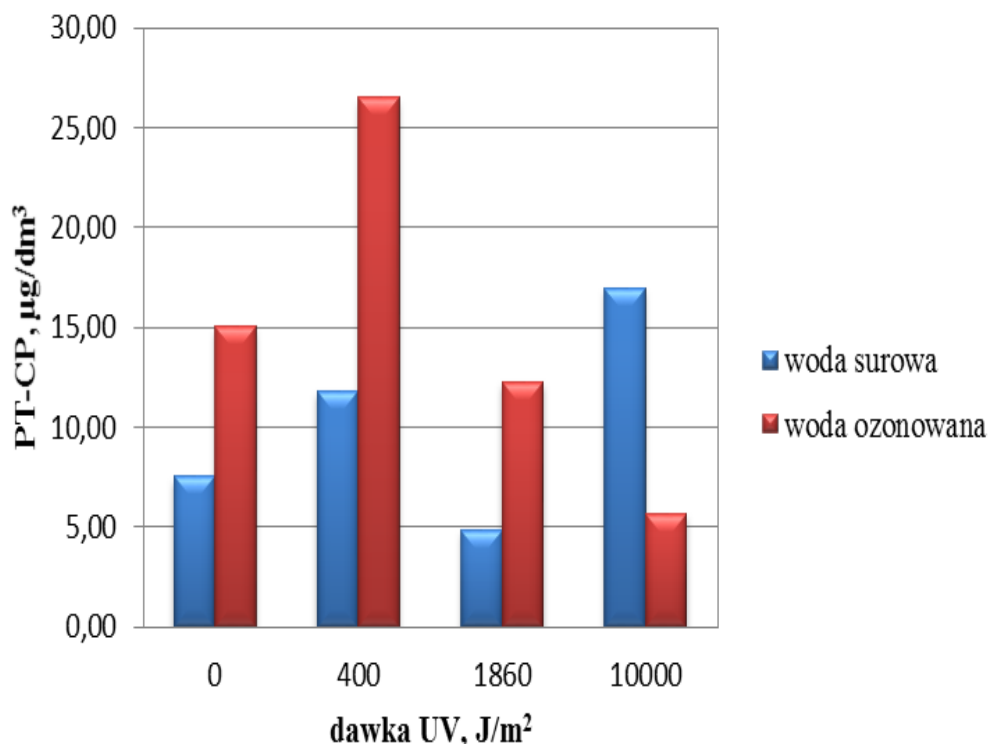
Badania wykazały, że ozonowanie wody przyczynia się do dwukrotnego obniżenia stężenia wodzianu chloralu w badanej wodzie. Z kolei naświetlanie próbek wody promieniowaniem UV znacząco zmienia wartość PT-CH w odniesieniu do dwóch rodzajów analizowanych wód.

Dla wody surowej zarówno dawka 400 J/m^2 , jak i 10000 J/m^2 doprowadziła do zwiększenia stężenia wodzianu chloralu do wartości odpowiednio $135 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ oraz $200 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, przy początkowej wartości w wodzie przed naświetlaniem równej $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Odmienny wpływ wykazano przy dawce 1860 J/m^2 , dla której odnotowano spadek stężenia wodzianu chloralu do wartości $70 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

Promieniowanie UV, w przypadku wody uprzednio ozonowanej, miało niekorzystny wpływ na potencjał tworzenia wodzianu chloralu. Każda zastosowana dawka wiązała się ze wzrostem stężenia tego związku. Największy wpływ odnotowano dla dawki 400 J/m², dla której PT-CH wzrósł 3 krotnie, w stosunku do wartości w wodzie przed UV.

3.5. Potencjał tworzenia chloropikryny

Na rysunku 7 ukazano potencjał tworzenia chloropikryny (trichloronitrometanu).



Rysunek 21. Potencjał tworzenia chloropikryny dla zróżnicowanych dawek UV₂₅₄

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań laboratoryjnych wskazują, że ozonowanie wody sprzyja generowaniu większych ilości chloropikryny. W analizowanych próbkach wody po ozonowaniu potencjał tworzenia chloropikryny był dwukrotnie wyższy niż w przypadku wody surowej, w której uzyskano stężenie analizowanego związku na poziomie 7,5 µg/dm³. Promieniowanie UV zastosowane w odniesieniu do obu rodzajów wód zdecydowanie zmodyfikowało wartości potencjału tworzenia chloropikryny.

Naświetlanie wód dawką promieniowania UV równą 400 J/m² przyczyniło się do wzrostu potencjału tworzenia chloropikryny dla wody surowej i ozonowanej, uzyskując

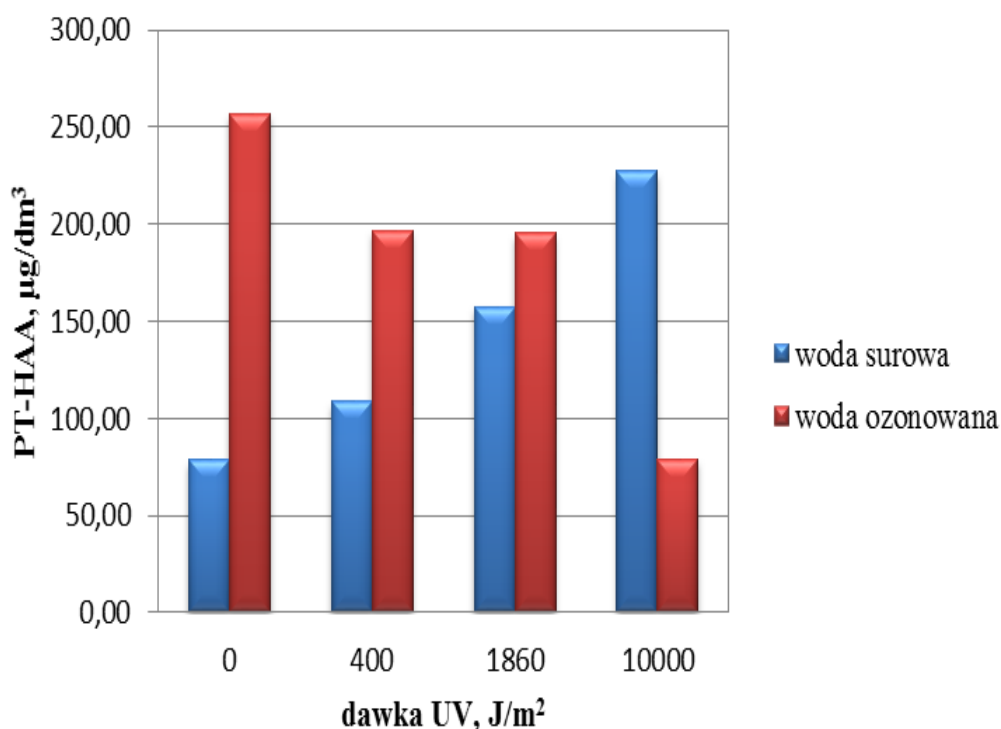
wartości odpowiednio $12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $26,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy początkowych wartościach $7,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Dawka promieniowania $1860 \text{ J}/\text{m}^2$ okazała się najkorzystniejszą pod względem ograniczenia generowanej chloropikryny. Zastosowanie promieniowania UV w tej dawce zmniejszyło PT-CP dla wody surowej i ozonowanej o odpowiednio 35% oraz 20% w odniesieniu do stanu przed naświetlaniem próbek.

W wpływ promieniowania UV w dawce $10000 \text{ J}/\text{m}^2$ dla wody surowej był niekorzystny, gdyż potencjał tworzenia chloropikryny wzrósł 2-krotnie. Z kolei w wodzie ozonowanej obserwowano efekt przeciwny, ponieważ stężenie chloropikryny blisko 3-krotnie w porównaniu do wartości, jaką oznaczono w wodzie przed naświetlaniem.

3.6. Potencjał tworzenia kwasów halogenooctowych

Rysunek 8 ilustruje wartości potencjału tworzenia kwasów halogenooctowych (PT-HAA). Pod pojęciem PT-HAA rozumie się sumę 6 kwasów halogenooctowych, do których zalicza się kwas monochlorooctowy (MCAA), kwas monobromooctowy (MBAA), kwas dichlorooctowy (DCAA), kwas trichlorooctowy (TCAA), kwas bromochlorooctowy (BCAA) oraz kwas dibromooctowy (DBAA).



Rysunek 22. Potencjał tworzenia kwasów halogenooctowych dla zróżnicowanych dawek UV₂₅₄

Źródło: Opracowanie własne

Wykres prezentuje podstawową zależność jaką jest fakt, iż ozonowanie wody wpływa na znaczące zwiększenie potencjału tworzenia kwasów halogenooctowych. Przed naświetlaniem wód określono PT-HAA w wodzie surowej na poziomie $80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w wodzie ozonowanej wartość wyniosła $255 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Doświadczenie, pod kątem wpływu promieniowania UV na ilość tworzonych kwasów halogenooctowych, wykonane na wodzie surowej wykazało, iż naświetlanie tej wody przyczynia się do wzrostu PT-HAA. Wraz ze wzrostem stosowanej dawki promieniowania UV rosły również stężenia tworzonych kwasów halogenooctowych.

Odminną sytuację obserwuje się dla wody po ozonowaniu, dla której zwiększenie dawki promieniowania wiązało się ze zmniejszeniem PT-HAA.

4. Wnioski

Analiza wyników badań zrealizowanych w ramach niniejszego artykułu pozwoliła na wyciągnięcie szeregu istotnych wniosków, dotyczących wpływu zastosowania promieniowania UV oraz wcześniejszego ozonowania próbek wody na potencjał tworzenia halogenowych organicznych produktów ubocznych dezynfekcji wody, w podziale na poszczególne grupy związków. Doświadczenie przeprowadzone na wodzie z Zakładu Uzdatniania Raba pozwoliło na określenie i porównanie wpływu zróżnicowanych sposobów dezynfekcji na ilość generowanych halogenowych produktów ubocznych chlorowania. W rzeczywistości zastosowano cztery warianty dezynfekcji, do których zalicza się:

- sposób oparty wyłącznie na chlorowaniu;
- sekwencję UV-chlorowanie;
- sekwencję ozon-chlorowanie;
- sekwencję ozon-UV-chlorowanie.

Przeprowadzone badania dały możliwość określenia wpływu promieniowania UV₂₅₄ na potencjał tworzenia produktów ubocznych chlorowania wody, w zależności od zastosowanej dawki promieniowania, użytej do naświetlania próbek. Ponadto możliwe było określenie wpływu wcześniejszego utleniania wody na ilość generowanych produktów ubocznych dezynfekcji:

1. Badania wykazały, iż wcześniejsze utlenianie wody przyczynia się do znacznego obniżenia zawartości lotnych produktów ubocznych do których zalicza się trihalogenometany, halogenoacetonitryle oraz wodzianu chloralu. Z drugiej strony woda ozonowana wykazała

wyższy potencjał tworzenia halogenoketonów, chloropikryny oraz kwasów halogenooctowych.

2. Zastosowanie promieniowania UV o długości fali 254 nm znacznie modyfikuje wielkość potencjału tworzenia produktów ubocznych dla obu rodzajów wód. Analizy prowadzone na wodzie surowej, a więc wcześniej nieuzdatnianej, ukazały, iż dawka promieniowania UV równa 400 J/m^2 , którą stosuje się najczęściej do dezynfekcji wody, powoduje zwiększenie potencjału tworzenia dla THM, CH, CP oraz HAA. Jedynie dla halogenoketonów widoczny był spadek wartości stężenia, natomiast dla halogenoacetonitryli nie odnotowano zmiany w potencjale tworzenia w odniesieniu do wartości przed naświetlaniem próbek wody.
3. Naświetlanie wody ozonowanej dawką promieniowania 400 J/m^2 spowodowało zwiększenie potencjału tworzenia dla THM, HAN, HK, CH oraz CP. Jedynie dla kwasów halogenooctowych odnotowano spadek wielkości stężeń w odniesieniu do stanu przed dezynfekcją promieniami UV.
4. Najbardziej korzystną dawką promieniowania UV, pod względem ograniczenia tworzonych produktów ubocznych, okazała się dawka 1860 J/m^2 . Dla tej dawki promieniowania w próbkach wody surowej obserwowano zmniejszenie potencjału tworzenia THM, HAN, HK, CH i CP. Jedynie dla kwasów halogenooctowych odnotowano wzrost potencjału ich tworzenia. Taka sama dawka użyta do naświetlania wody ozonowanej obniżyła potencjał tworzenia związków z grupy THM, HAN, HK, CP oraz HAA. Z kolei dla wodzianu chlorału odnotowano zwiększenie stężenia w porównaniu do wartości sprzed naświetlania.
5. Najwyższa testowana dawka promieniowania UV równa 10000 J/m^2 użyta do naświetlania wody surowej pogorszyła jej właściwości na skutek zwiększenia stężeń wszystkich grup z analizowanych produktów ubocznych. Wcześniejsze utlenianie wody wskazuje na możliwość uzyskania niższego potencjału tworzenia THM, HAN, HK, CP oraz HAA.

Literatura

1. World Health Organization: *Guidelines for Drinking-water Quality – 4th edition*. WHO 2011.
2. Chin A., Berube P. R.: *Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process*. Water Research 39 (2005), pp. 2136-2144.

3. Kanan A., Karanfil T.: *Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids*. Water Research XXX (2010), pp. 1-7.
4. 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).
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466).
6. United States Environmental Protection Agency: *2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. USEPA 2012.
7. Kowal A. L., Świdorska – Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
8. Magrel L., *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków – urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
9. Amjad H., Hashmi I., Rehman M. S. U., Awan M. A., Ghaffar S., Khan Z.: *Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan*. Ecotoxicology and Environmental Safety 91 (2013), pp. 25-31.
10. Chowdhury S., Alhooshani K., Karanfil T.: *Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs*. Water Research 53 (2014), pp. 68-109.
11. Gopal K., Tripathy S. S., Bersillon J. L., Dubey S. P.: *Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water*. Journal of Hazardous Materials 140 (2007), pp. 1-6.
12. Krosowiak K., Śmigielski K., Dziugan P.: *Zastosowanie ozonu w przemyśle spożywczym*. Przemysł spożywczy 11 (2007), ss. 26-29.
13. Muszański R.: *Zastosowanie technologii ozonowania w przemyśle spożywczym i napojowym*. Agro Przemysł 3 (2007), ss. 27-29.
14. von Gunten U.: *Ozonation of drinking Water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*. Water Research 37 (2003), pp. 1443-1467.
15. Nawrocki J.: *Oznaczanie ubocznych produktów dezynfekcji wody. Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*. Centrum Doskonałości i Monitoringu Środowiskowego, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2003.

16. Lucas R., McMichael T., Smith W., Armstrong B.: *Solar Ultraviolet Radiation. Global burden of disease from solar ultraviolet radiation*. World Health Organization Public Health and Environment, Geneva 2006.
17. Żuk P.: *Dezynfekcja wody i ścieków promieniami UV*. Rynek Instalacyjny Miesięcznik Informacyjno-Techniczny 2002, nr 11, ss. 58-61.
18. Nawrocki J.: *Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat*. Ochrona Środowiska 27 (2005), ss. 4-12.
19. Zbieć E., Dojlido J.: *Uboczne produkty dezynfekcji wody*. Ochrona Środowiska 3 (1999), ss. 37 – 44.
20. Hoffman C. S., Mendola P., Savitz D. A., Herring A. H., Loomis D., Hartmann K. E., Singer P. C., Weinberg H. S., Olshan A. F.: *Drinking Water Disinfection By-Product Exposure and Fetal Growth*. Epidemiology 19 (2008), pp. 729-737.
21. Włodyka-Bergier A., Bergier T.: *The influence of organic matter quality on the potential of volatile organic water chlorination products formation*. Archives of Environmental Protection 37 (2011), pp. 25-35.
22. Lee J., Jun M. - J., Lee Man - Ho, Lee Min – Hwan, Eom S. - W., Zoh K. - D.: *Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 213 (2010), pp. 465-474.
23. Dojlido J.: *Uboczne produkty dezynfekcji wody*. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Monografie, seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 9, Warszawa 2002.
24. Nawrocki J., Biłozor S.: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Poznań 2000.
25. Pardakhti A. R., Bidhendi G. R. N., Torabian A., Karbassi A., Yunesian M.: *Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources*. Environmental Monitoring and Assessment 179 (2011), pp. 499-507.
26. Lee J., Ha K - T., Zoh K. - D.: *Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods*. Science of the total Environment 407 (2009), pp. 1990-1997.
27. Dojlido J., Dmitruk U., Żmigrodzka M., Zaleska B.: *Występowanie kwasów halogenooctowych (HAA) podczas uzdatniania wody w Wodociągu Centralnym*. Ochrona Środowiska 26 (2004), ss. 9-12.

28. Righi E., Fantuzzi G., Predieri G., Aggazzotti G.: *Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy*. Microchemical Journal 113 (2014), pp. 23-29.
29. Włodyka-Bergier A., Bergier T.: *Wpływ dezynfekcji wody promieniami nadfioletowymi na potencjał tworzenia halogenowych produktów chlorowania w sieci wodociągowej*. Ochrona Środowiska 35 (2013), ss. 53-57.
30. Lyon B., Dotson A., Linden K., Weinberg H., *The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment*. Water Research 46 (2012), 4653-4664.
31. Dallan J.: *Ultraviolet Light in TOC Reduction*. Water Conditioning and Purification (2002), pp. 36-37.
32. Jung C. -W., Son H.-J.: *The relationship between disinfection by-product formation and characteristic of natural organic matter in raw water*. Korean Journal of Chemical Engineering 25 (2008), pp. 714-720.
33. Camel V., Bermond A.: *The use of ozone and associated oxidation process in drinking water treatment*. Water Resources 32 (1998), 3208-3222.
34. Hua G., Reckhow D. A.: *Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants*. Water Research 41 (2007), pp. 1667-1678.

mgr inż. Katarzyna Rychlewska, prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny, inż. Małgorzata Pytlańska¹
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: ¹pytlasinskamalgorzata@gmail.com

Usuwanie *p*-ksylenu z roztworów wodnych metodą perwaporacji próżniowej

Słowa kluczowe: *perwaporacja próżniowa, membrany polimerowe, p-ksylen, BTX*

Streszczenie: Zanieczyszczenie wody spowodowane przez jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, takie jak *p*-ksylen stanowi bardzo poważny problem, ponieważ związki te są powszechnie uważane toksyczne i często klasyfikowane jako rakotwórcze dla ludzi.

Celem pracy było zbadanie wpływu parametrów procesowych (temperatury nadawy oraz ciśnienia po stronie permeatu) na efektywność usuwania *p*-ksylenu z roztworów wodnych metodą perwaporacji próżniowej. Efektywność usuwania *p*-ksylenu była oceniana w oparciu o wskaźniki charakteryzujące proces perwaporacji, takie jak strumień permeatu J , g/(cm²h) (całkowity oraz strumień cząstkowy *p*-ksylenu) oraz współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwany *p*-ksylen β .

W trakcie badań udało się uzyskać wysoki stopień usunięcia *p*-ksylenu. Dane eksperymentalne pokazują, że strumień permeatu w znacznym stopniu zależy od temperatury. Zarówno strumień całkowity, jak i strumień *p*-ksylenu wzrastały wraz z podwyższeniem temperatury nadawy. Strumień *p*-ksylenu wzrastał wraz ze wzrostem stężenia PX w nadawie. Współczynnik wzbogacenia malał wraz ze wzrostem temperatury z uwagi na znacznie szybszy wzrost strumienia wody w porównaniu ze strumieniem PX. Wyznaczone wartości energii aktywacji pokazują, że permeacja wody przez membrany z PDMS w większym stopniu zależy od temperatury nadawy, niż strumień *p*-ksylenu.

1. Wstęp

P-ksylen (PX) jest stosowany przede wszystkim jako podstawowy surowiec do syntezy kwasu tereftalowego (TPA) oraz tereftalanu dimetylu. (DMT). Zanieczyszczenie wody spowodowane przez jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, takie jak *p*-ksylen stanowi bardzo poważny problem, ponieważ związki te są powszechnie uważane toksyczne i często klasyfikowane jako rakotwórcze dla ludzi [1]. Ze względu na ich właściwości chemiczne i fizyczne, są w stanie poruszać się z łatwością między wodą i powietrzem, co może powodować poważne szkody dla zdrowia ludzi i zwierząt. Zbiorniki z paliwami transportowymi (głównie z benzyną), miejsca wydobywania gazu, lotniska, przemysł farbiarski, przemysł chemiczny (produkcja pestycydów, tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych) i stacje kolejowe stanowią główne źródła zanieczyszczenia [1,2].

Proces perwaporacji znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, w których konwencjonalne metody rozdziału substancji wiążą się ze znacznymi nakładami inwestycyjnymi lub dużym zużyciem energii. Procesami, w których perwaporacja jest z powodzeniem stosowana są [3-6]:

- usuwanie lotnych związków organicznych LZO takich jak węglowodory aromatyczne (BTX), chlorowcopochodne, fenole itp.
- zatężanie roztworów wodnych ulegających rozpadowi w podwyższonej temperaturze;
- odwadnianie alkoholi;
- odzysk ABE z fermentacji acetonowo-butanolowej;

Perwaporacja jest jednym z procesów membranowych, którego przebieg związany jest z przemianą fazową pierwszego rodzaju. W przypadku zastosowania procesu perwaporacji do separacji mieszanin ciekłych, wykorzystywana jest różnica w powinowactwie rozdzielanych składników względem materiału, z którego wykonana jest membrana. Siłą napędową procesu perwaporacji jest natomiast różnica potencjałów chemicznych separowanych składników. Nadawa, która dopływa do nieporowatej membrany polimerowej, rozdzielana jest na dwa strumienie - retentatu i permeatu. Permeat jest strumieniem wzbogaconym w preferencyjnie przenoszony przez membranę składnik. Ciśnienie po stronie permeatu jest obniżone, zatem odbierane składniki mają postać gazową. Retentat wzbogacony jest natomiast w składnik, który został zatrzymany przez przegrodę membranową [7-10].

Separacja składników w procesie perwaporacji oparta jest na modelu rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym. Zgodnie z tym modelem, transport w procesie perwaporacji odbywa się w 3 zasadniczych etapach [7-9]:

- Sorpcji składników separowanej mieszaniny do warstwy aktywnej membrany – w tym etapie następuje pęcznienie membrany, które jest wynikiem sorpcji składników mieszaniny w warstwie aktywnej. Pęcznienie powoduje zmianę oddziaływań polimer-polimer, a tym samym ułatwia zajście kolejnego etapu transportu – dyfuzji. Zarówno stężenie i właściwości poszczególnych składników mieszaniny, jak i charakter samej membrany, są głównymi elementami, które determinują przebieg sorpcji.
- Dyfuzji składników przez membranę – w tym etapie rozpuszczone składniki migrują wzdłuż membrany, zwiększając mobilność łańcuchów polimerowych, która powoduje powstawanie wolnych przestrzeni pozwalających na zajście dyfuzji.

Szybkość tego etapu determinowana jest przede wszystkim przez wielkość oraz kształt penetranta. Dyfuzja przez membranę jest etapem, który w dużej mierze decyduje o szybkości przebiegu procesu perwaporacji.

- Desorpcji składników do fazy gazowej - W wyniku niskiego ciśnienia, które panuje podczas procesu po stronie permeatu, desorpcja przenoszonego składnika mieszaniny zachodzi bardzo szybko. Szybkość desorpcji nie ma istotnego wpływu dla wielkości oporu podczas transportu masy, dlatego też jest ona najmniej znacząca w całym transporcie.

Celem pracy było zbadanie wpływu parametrów procesowych (temperatury nadawy oraz ciśnienia po stronie permeatu) na efektywność usuwania *p*-ksylenu z roztworów wodnych metodą perwaporacji próżniowej. Efektywność usuwania *p*-ksylenu była oceniana w oparciu o wskaźniki charakteryzujące proces perwaporacji, takie jak strumień permeatu J [g/(cm²h)] (całkowity oraz strumień cząstkowy *p*-ksylenu) oraz współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwany *p*-ksylen β .

2. Metodyka badań

2.1. Aparatura, materiały, odczynniki

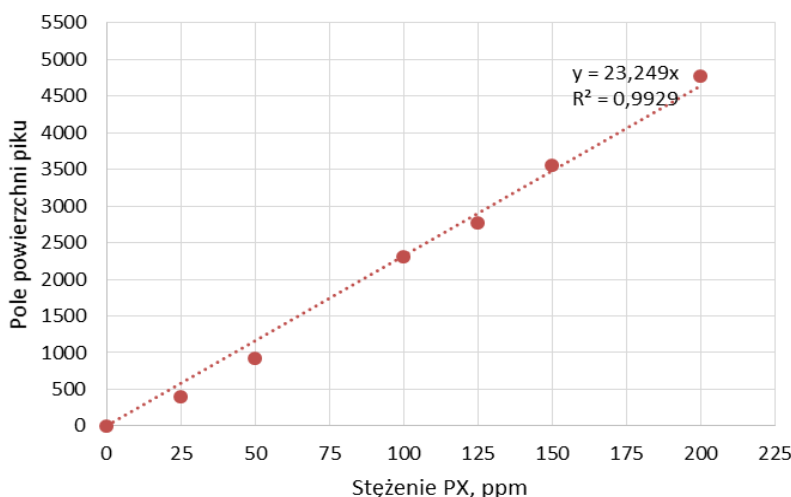
W badaniach do przygotowania ścieków modelowych wykorzystano *p*-ksylen (czda) firmy Avantor Performance Materials Poland sp. z o.o. oraz woda demineralizowana (Elix[®] Water Purification Systems). Proces separacji prowadzony był na kompozytowych membranach komercyjnych z warstwą aktywną wykonaną z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) dostarczonych przez firmę PERVATECH (Holandia).

2.2. Proces perwaporacji

Proces perwaporacji przeprowadzony został z wykorzystaniem aparatury do perwaporacji próżniowej firmy Sulzer Chemtech (rys. 1). Aparatura zaopatrzona była w moduł na membrany płaskie o efektywnej powierzchni równej 178 cm² oraz w zbiornik nadawy o pojemności 2,5 dm³. Nadawę stanowił wodny roztwór *p*-ksylenu o objętości 2 dm³ i stężeniu kolejno 100 ppm, 150 ppm oraz 200 ppm. Próżnia po stronie odbioru permeatu wytwarzana była przy użyciu olejowej pompy próżniowej firmy Alcatel (model Pascal 2015 SD). Wartość ciśnienia kontrolowano za pomocą analizatora elektronicznego (Greisinger Electornics GTH 1100/2 DIF). Aby ocenić wpływ temperatury nadawy na efektywność procesu, badania przeprowadzono w trzech różnych temperaturach w zakresie od 40-60°C. Temperatura recyrkulowanej nadawy utrzymywana była na zadanym poziomie za pomocą termostatu firmy Thermo Electron Co. (model Haake DC 30). Odebrany w formie par permeat kondensowany

był w odbieralniku zanurzonym w ciekłym azocie, a następnie ważony po rozmrożeniu na wadze technicznej RadWag PS 210/C/2.

Analiza składu próbek permeatu i nadawy prowadzona była techniką chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI Instruments 8610C wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną RTX-5 firmy Restek.



Rysunek 1. Krzywa wzorcową dla *p*-ksylenu

Źródło: Opracowanie własne

Efektywność usuwania *p*-ksylenu oceniona została w oparciu o wskaźniki charakteryzujące proces perwaporacji, takie jak strumień permeatu J [g/(cm²h)] (1) (całkowity oraz strumienie cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny), współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwany *p*-ksylen β (2) charakteryzujący selektywność procesu.

$$J_m = \frac{m_p}{S_m \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:

m_p – masa permeatu, g;

S_m – efektywna powierzchnia membrany, cm²;

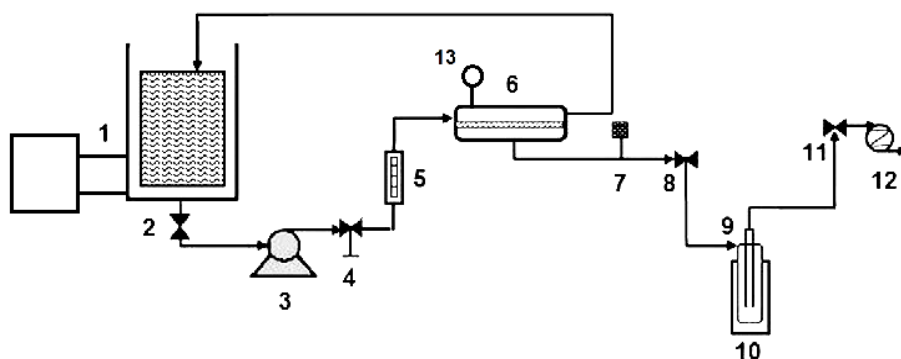
t – czas, h.

$$\beta = \frac{c'}{c} \quad (2)$$

gdzie:

c – stężenie składnika w nadawie, %;

c' – stężenie składnika w permeacie, %;



Rysunek 2. Schemat aparatury do perwaporacji próżniowej: 1- termostat; 2 – zbiornik nadawczy; 3 – pompa recyrkulacyjna; 4 – zawór; 6 – moduł membranowy; 7 – próżniomierz; 8 – zawór; 9 – odbieralnik permeatu; 10 – zbiornik z ciekłym azotem; 11 – zawór; 12 – pompa próżniowa

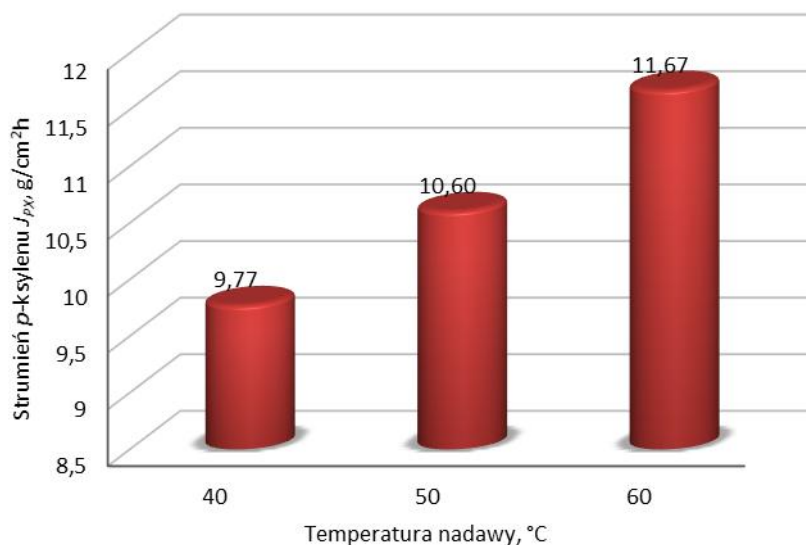
Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Wpływ temperatury nadawy

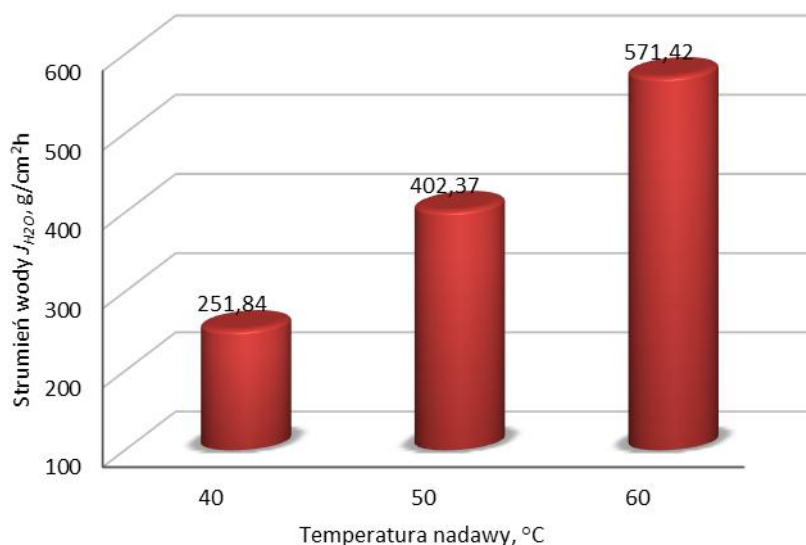
Temperatura nadawy jest kluczowym parametrem w procesie perwaporacji, który wpływa na wszystkie trzy etapy transportu masy przez membranę, jak również na siłę napędową procesu. Podczas procesu perwaporacji, składniki rozpuszczone w materiale warstwy aktywnej dyfundują przez wolne przestrzenie membrany, które powstają na skutek pęcznienia oraz termicznych ruchów łańcuchów polimerowych. Wzrost temperatury zwiększa rozpuszczalność składników separowanej mieszaniny w warstwie aktywnej, jak i potęguje częstotliwość i amplitudę tych drgań, co skutkuje wzrostem objętości wolnych przestrzeni, które stanowią drogę dyfuzji dla permeujących przez membranę składników. W konsekwencji szybkość dyfuzji poszczególnych składników nadawy wzrasta przy wyższych temperaturach co prowadzi do wzrostu strumienia permeatu. Inną przyczyną omówionej wyżej zależności jest wzrost prężności par składników mieszaniny przy wzroście temperatury. Tak więc temperatura nadawy wpływa zarówno na oddziaływania nadawa/warstwa aktywna membrany, jak i siłę napędową procesu perwaporacji.

Wpływ temperatury nadawy na wydajność procesu (strumień całkowity i strumienie cząstkowe) oraz na wartość współczynnika wzbogacenia określony został dla trzech różnych temperaturach w zakresie od 40 do 60°C. Wyniki przedstawione zostały na rys. 3-6.



Rysunek 3. Wpływ temperatury nadawy na strumień cząstkowy p-ksylenu; stężenie PX 200 ppm, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne



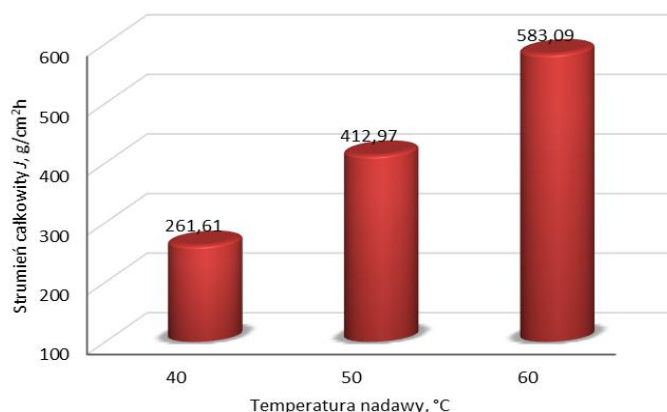
Rysunek 4. Wpływ temperatury nadawy na strumień cząstkowy wody; stężenie PX 200 ppm, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne

Zarówno strumień cząstkowy p-ksylenu (rys. 3), jak również strumień cząstkowy wody (rys. 4) wzrastał wraz ze wzrostem temperatury nadawy, przy czym w przypadku wody wzrost ten był bardziej intensywny. Przykładowo, przy wzroście temp. z 40 do 60°C, strumień wody

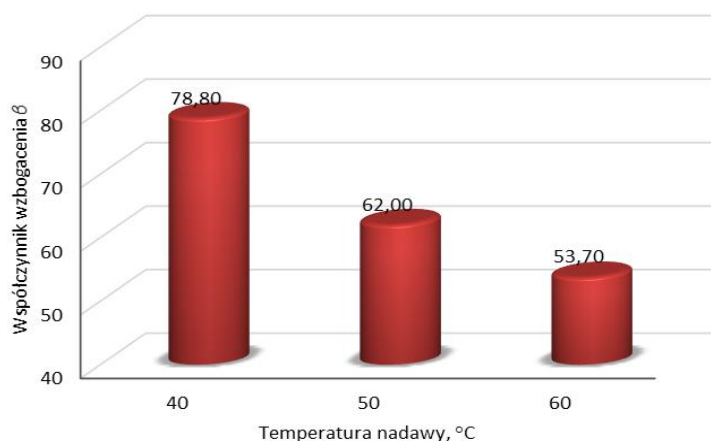
wzrósł o ponad 50% - z 251.84 do 517.42 g/cm²h, podczas gdy dla PX zaobserwowano ok. 16% wzrost – z 9.77 do 11.67 g/cm²h.

Jak widać na rys. 6, współczynnik wzbogacenia permeatu β w *p*-ksylen obniżała się wraz ze wzrostem temperatury nadawy. Wartość współczynnika wzbogacenia związana jest ze stosunkiem wielkości strumienia *p*-ksylenu J_{PX} do strumienia wody J_{H_2O} . Wynika to ze wspomnianego wcześniej bardziej znaczącego wzrostu strumienia wody wraz z temp. w porównaniu do strumienia PX. Stosunek $J_{PX} : J_{H_2O}$ wzrastał wraz ze zwiększeniem temperatury nadawy co skutkowało spadkiem selektywności procesu. Otrzymane rezultaty korespondują z danymi literaturowymi dotyczącymi usuwania benzenu [11], toluenu [12], styrenu [13] oraz ksylenów [14].



Rysunek 5. Wpływ temperatury nadawy na strumień całkowity permeatu; stężenie PX 200 ppm, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Wpływ temperatury nadawy na wartość współczynnika wzbogacenia β ; stężenie PX 150 ppm, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne

3.2. Energia aktywacji permeacji – równanie Arrheniusa

Zależność strumienia całkowitego i poszczególnych strumieni cząstkowych są związane z temperaturą równaniem Arrheniusa [15], które można wyrazić wzorem:

$$J_i = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

gdzie:

J_i – strumień składnika, g/m^2h ;

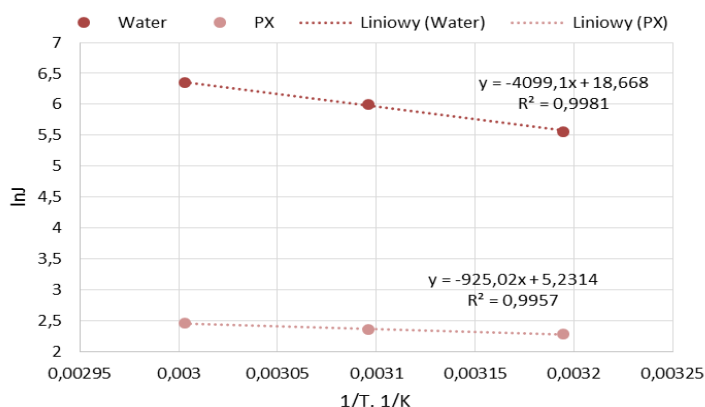
J_0 – czynnik przedwykładniczy, $g^{-2}h^{-1}$;

E_a – energia aktywacji permeacji, $J/(mol)$;

R – uniwersalna stała gazowa, $J/(molK)$;

T – temperatura bezwzględna, K .

Pozorna energia aktywacji permeacji jest wyznaczana w oparciu o zależność $\ln(J_i)$ vs $1/T$. Zależność logarytmu J_{PX} oraz J_{H_2O} w funkcji odwrotności temperatury bezwzględnej zostały przedstawione na Rys. 7. Wyznaczone zależności liniowe wykazują, że wpływ temperatury nadawy na strumienie cząstkowe PX oraz wody spełnia równanie Arrheniusa. Otrzymane wyniki korespondują z rezultatami badań prezentowanymi w literaturze [16]. Wartości energii aktywacji wyznaczone z nachylenia prostych dla p -ksylenu oraz wody wyniosły odpowiednio 7.6906 oraz 34.0779 kJ/mol.



Rysunek 7. Zależność $\ln(J)$ vs $1/T$; stężenie PX 200 ppm, ciśnienie po stronie permeatu 100 hPa

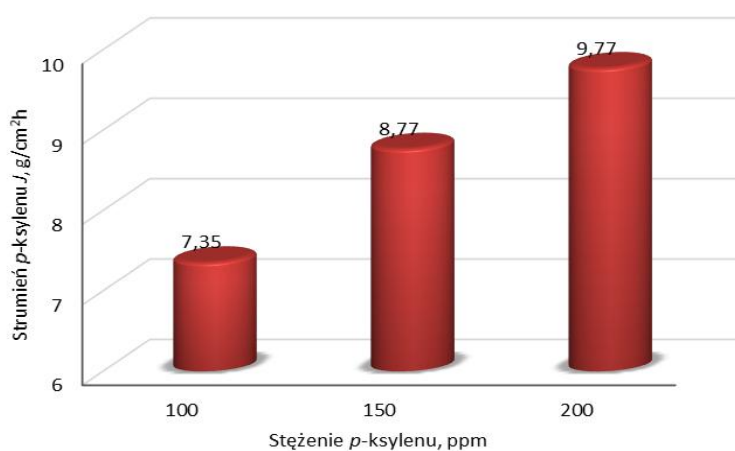
Źródło: Opracowanie własne

Energia aktywacji dla permeacji wody miała wyższą wartości niż dla p -ksylenu, co świadczy o tym, że transport wody przez membranę był w większym stopniu zależny od temperatury nadawy. Strumień cząstkowy p -ksylenu był mniej wrażliwy na zmiany

temperatury oczyszczanej mieszaniny. Różnica w wartościach energii aktywacji dla poszczególnych składników może wynikać z kilku czynników, takich jak wielkość cząsteczki, powinowactwo chemiczne pomiędzy składnikiem nadawy a materiałem warstwy aktywnej jak również z wzajemnych interakcji między permeującymi cząsteczkami.

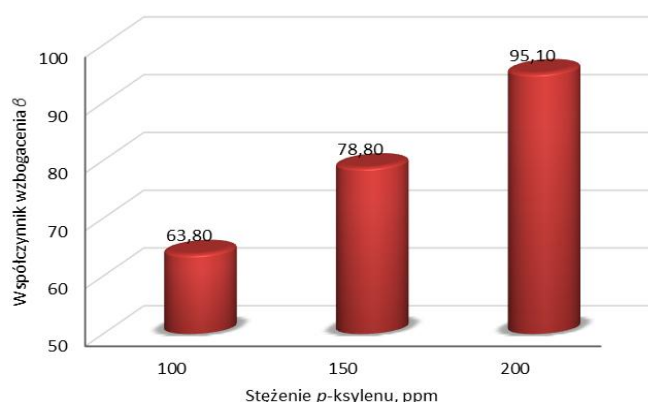
3.3. Wpływ stężenia *p*-ksylenu w nadawie

Wpływ stężenia *p*-ksylenu w nadawie na efektywność procesu perwaporacji zbadano dla trzech stężeń PX w zakresie od 100 do 200 ppm. Wyniki przedstawione na Rys. 8 wykazały, że wraz ze wzrostem stężenie *p*-ksylenu obserwowano jednoczesny wzrost jego strumienia cząstkowego z uwagi na wzrost jego aktywności w nadawie.



Rysunek 8. Wpływ stężenie *p*-ksylenu w nadawie na strumień cząstkowy PX; temperatura nadawy 40°C, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Wpływ stężenie *p*-ksylenu w nadawie na wartość współczynnika wzbogacenia β ; temperatura nadawy 40°C, ciśnienie 100 hPa

Źródło: Opracowanie własne

Wpływ stężenia *p*-ksylenu na wartość współczynnika wzbogacania przedstawiono na rys. 9. Z uzyskanych danych wynika, że figurze, że wzrost stężenia *p*-ksylenu skutkował wzrostem wartości współczynnika β i selektywności procesu. Na przykład, w temperaturze 40°C, przy zwiększeniu koncentracji PX z 100 do 200 ppm, współczynnik wzbogacania wzrósł odpowiednio z 63.80 do 95.10. Jak już wspomniano, wartość β zależy od stosunku strumieni cząstkowych *p*-ksylenu i wody. Jako, że strumień wody utrzymywał się na mniej więcej stałym poziomie niezależnie od stężenia PX, wzrost współczynnika wzbogacania (rys. 9) związany był ze wzrostem strumienia cząstkowego *p*-ksylenu przy zwiększaniu jego koncentracji w nadawie (Rys. 8). Podobne wyniki zostały przedstawione przez innych autorów [12,13].

4. Wnioski

1. W trakcie badań udało się uzyskać wysoki stopień usunięcia *p*-ksylenu.
2. Dane eksperymentalne pokazują, że strumień permeatu w znacznym stopniu zależy od temperatury.
3. Zarówno strumień całkowity, jak i strumień *p*-ksylenu wzrastały wraz z podwyższeniem temperatury nadawy.
4. Strumień *p*-ksylenu wzrastał wraz ze wzrostem stężenia PX w nadawie.
5. Wzrost temperatury nadawy skutkował obniżeniem się selektywności procesu.
6. Współczynnik wzbogacania malał wraz ze wzrostem temperatury z uwagi na znacznie szybszy wzrost strumienia wody w porównaniu ze strumieniem PX.
7. Wyznaczone wartości energii aktywacji pokazują, że permeacja wody przez membrany z PDMS w większym stopniu zależy od temperatury nadawy niż strumień *p*-ksylenu.

Literatura

1. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71-c6.pdf>;
2. Ligocka Danuta, Ksylen – mieszanina izomerów. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2007, 4/54, 139–16;
3. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997;
4. Kujawski W., Waczyński M., Perwaporacja – membranowa technika separacyjna. Przemysł Chemiczny 75/9 (1996), 326–328;
5. Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO, Bydgoszcz 2005;

6. *Kujawski W.*, Application of Pervaporation and Vapor in Environmental Protection. Polish Journal of Environmental Studies 9/1 (2000), 13-26;
7. *Kujawski W.*, Perwaporacja i sepracja par. Membrany Teoria i Praktyka Zeszyt III, Toruń 2009;
8. *Wijmans J.G., Baker R.W.*, The solution-diffusion model: a review. Journal of membrane Science 107 (1995), 1-21;
9. *Huang J., Li J., Zhan X., Chen C.*, A modified solution-diffusion model ant its application in the pervaporation separation of alkane/thiophenes mixtures with PDMS membrane. Journal of Applied Polymer Science 110 (2008), 3140-3148;
10. *Shao P., Huang R.Y.M.*, Polymeric membrane pervaporation. Journal of Membrane Science 287 (2007), 162–179;
11. *Peng F.B., Pan F.S., Li D., Jiang Z.Y.*, Pervaporation properties of PDMS membranes for removal of benzene from aqueous solution: experimental and modeling. Chemical Engineering Journal 114 (2005), 123–129;
12. *Chovau S., Dobrak A., Figoli A., Galiano F., Simone S., Drioli E., Sikdar S.K., Van der Bruggen B.*, Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 159 (2010), 37–46.
13. *Yahaya G.O.*, Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process. Journal of Membrane Science 319 (2008), 82–90;
14. *Jian K., Pintauro P.N., Ponangi R.*, Separation of dilute organic/water mixtures with asymmetric poly(vinylidene fluoride) membranes. Journal of Membrane Science 117 (1996), 117–133;
15. *Feng X., Huang R.Y.M.*, Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes. Journal of Membrane Science 118 (1996), 127-131;
16. *Aliabadi M., Aroujalian A., Raisi A.*, Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. Desalination 284 (2012), 116-121.

mgr Anna Czarnecka-Skwarek¹

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii

ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

e-mail: ¹annaczarnecka@student.uw.edu.pl

Przegląd nanomateriałów bazujących na minerałach ilastych stosowanych do adsorpcji Cr(VI) z roztworów wodnych

Słowa klucze: *minerały ilaste, nanomateriał, modyfikacja, adsorpcja, chrom*

Streszczenie: Obecność jonów Cr(VI) w wodzie jest niepożądana z powodu ich szkodliwego wpływu na zdrowie. Efektywną drogą usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych jest adsorpcja. Minerały ilaste są materiałami o znacznej powierzchni właściwej i w środowisku naturalnym przyczyniają się do unieruchomienia zanieczyszczeń. Modyfikacja ich struktury prowadzi do wytworzenia sorbentów o wysokiej wydajności i możliwości kilkukrotnej regeneracji. Nanokompozyty wytworzone na bazie minerałów ilastych charakteryzują się dużą pojemnością adsorpcyjną. Dodatkową zaletą takich materiałów jest możliwość redukowania na ich powierzchni jonów Cr(VI) do mniej toksycznych jonów Cr(III).

1. Wstęp

Obecność metali ciężkich w wodzie jest niepożądana z uwagi na ich szkodliwość dla organizmu [1]. Istnieje kilka metod ich usuwania ze środowiska takich jak: wymiana jonowa, odwrócona osmoza, chemiczne strącanie czy też ekstrakcja[2]. Każda z tych metod wiąże się z niedogodnościami. Są nimi niewystarczający zakres działania w przypadku małych koncentracji zanieczyszczeń, trudności z ze składowaniem zużytych materiałów czy też z samymi kosztami operacji oczyszczania. Adsorpcja zanieczyszczeń jest jedną z metod, która pozwala na oczyszczanie wody na szeroką skalę przy stosunkowo niewielkich kosztach. Jedną z głównych zalet tego rozwiązania jest możliwość zastosowania tanich materiałów sorpcyjnych, jak również możliwość ich regeneracji i ponownego wykorzystania[3,4].

W ostatnich latach pojawiły się prace dotyczące usuwania ze środowiska wodnego drogą adsorpcji metali ciężkich w tym chromu (VI) przy zastosowaniu naturalnych sorbentów ilastych [5-9] i nanomateriałów bazujących na minerałach ilastych [10-14].

2. Chrom (VI) w środowisku

Występowanie chromu Cr(VI) w środowisku naturalnym jest związane z działalnością człowieka i rozwojem technologicznym. Źródłami związków chromu (VI) jest przemysł obróbki metali, produkcja stali galwanizowanej, barwników, wyprawianie skór i produkcja szkła [15]. Należy jednak pamiętać, że związki te znajdują się również w środkach

wybielających i piorących, powszechnie używanych w gospodarstwach domowych. Zgodnie z decyzją Międzynarodowej Komisji Badań nad Rakiem (IARC) związki zawierające w swym składzie Cr(VI) są zaklasyfikowane do grupy I jako substancje o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym[16]. Związki chromu (VI) bardzo dobrze wchłaniają się przez skórę jak i z pokarmem, dlatego też tak istotne jest oczyszczanie wody. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia w sprawie, jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi ((Dz. U. z dnia 6 kwietnia 2007 r.) dopuszczalna ilość Cr(VI) w wodzie wynosi 0,05 mg/l.

3. Minerale ilaste

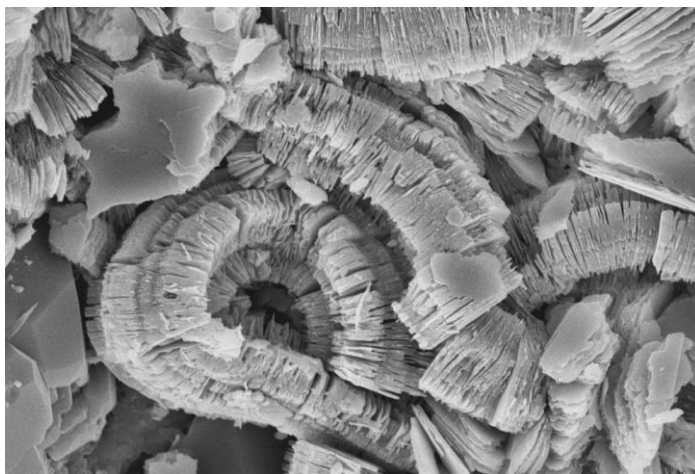
Minerały ilaste są uwodnionymi glinokrzemianami Al, Fe i Mg. Charakteryzują się budową warstwową, dlatego też są nazywane minerałami warstwowymi. Podstawową jednostką budowy są dla nich pakiety zbudowane z warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych [17]. Warstwę tetraedryczną tworzą tetraedry zbudowane z atomów Si^{4+} , Al^{3+} i Fe^{3+} koordynowane przez cztery atomy tlenu. Sześcioboczna sieć tworzona przez tetraedry może być zdeformowana w wyniku podstawień atomów o innej wartościowości niż cztery [18]. Warstwa oktaedryczna jest utworzona z oktaedrów posiadających uwspólnione krawędzie. W oktaedrach Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} są koordynowane przez jony tlenowe i hydroksylowe, których łączna liczba wynosi sześć. Warstwa tetraedryczna jest połączona przez apikalne tleny tetraedrów[4].

W zależności od wzajemnego ułożenia warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych minerały ilaste mogą przynależeć do dwóch grup o typie budowy 1:1 (dwuwarstwowe) i 2:1 (trójwarstwowe) [17]. Minerale o typie budowy 1:1 są zbudowane z połączonych ze sobą w pakiet (TO) warstw oktaedrycznych i tetraedrycznych. Natomiast w grupie 2:1 są zbudowane z pakietów TOT gdzie warstwa oktaedryczna jest połączona z dwiema warstwami tetraedrycznymi.

3.1. Minerale ilaste jako sorbenty

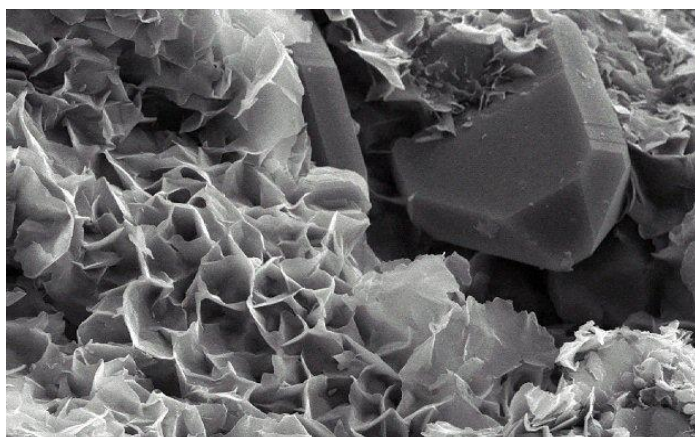
Minerały ilaste znajdują zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Począwszy od tradycyjnych wyrobów ceramicznych poprzez przemysł papierniczy i farmaceutyczny. Taki szeroki wachlarz zastosowań jest możliwy dzięki dobrym właściwościom strukturalnym, fizycznym i chemicznym[17]. Występujące w środowisku naturalnym minerały ilaste pełnią istotną rolę w spowalnianiu i zatrzymywaniu migracji zanieczyszczeń poprzez wymianę jonową jak i przyłączanie do swojej struktury anionów i kationów[2]. Jony znajdujące się na

powierzchni minerałów ilastych mogą być z łatwością wymieniane bez zmiany struktury minerału. Kationy, aniony i molekuły polarne z roztworów wodnych są adsorbowane na powierzchniach i krawędziach mineralnych. Akumulacja zanieczyszczeń na powierzchni minerału jest możliwa w wyniku oddziaływań pomiędzy strukturą mineralną a zanieczyszczeniami o charakterze typu jon-dipol [19], wymiany jonowej, wiązań wodorowych i oddziaływań typu sił van der Waalsa. Siła, z jaką są akumulowane molekuły na powierzchni mineralnej jest zależna od charakteru struktury i od typu centrów aktywnych na jej powierzchni. Pojemność adsorpcyjna minerałów ilastych jest związana z obecnością na powierzchni minerałów centrów kwasowych typu Lewisa i Brønsteda [17,18]. Chemiczna i fizyczna stabilność, budowa warstwowa, duża powierzchnia właściwa jak i pojemność jonowymienna (CEC) to właściwości, które pozwalają na zastosowanie minerałów ilastych, jako adsorbentów [17,18]. Dodatkowo surowce ilaste występują powszechnie i są tanimi materiałami, które mogą być poddawane modyfikacjom w celu uzyskania preferowanych właściwości fizycznych i chemicznych.



Rysunek 23. Fotografia SEM kaolinitu

Źródło: <http://www.mineralatlas.com/SEM/SEM%20kaolinite.htm>

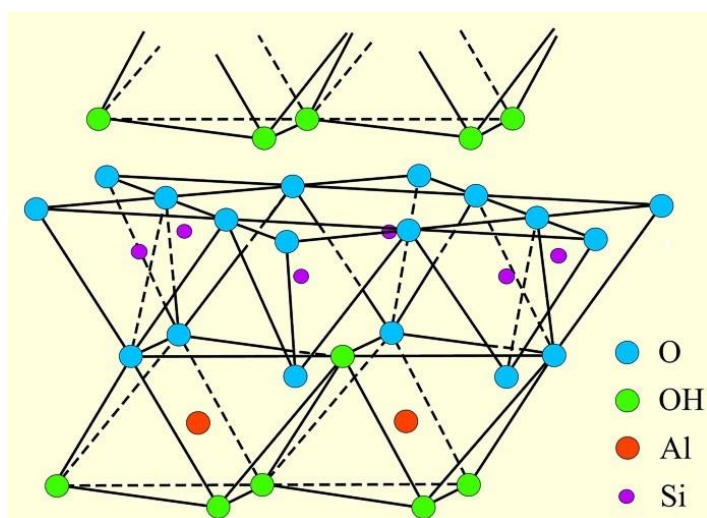


Rysunek 24. Fotografia SEM montmorillonitu

Źródło: <http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285#.VNPIWtKG9Zg>

3.2. Minerale typu 1:1

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) należy do grupy minerałów o typie budowy 1:1. Jest zbudowany z sekwencji pakietów typu TO zbudowanych z warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych połączonych ze sobą wiązaniami wodorowymi $\text{Al-OH}\dots\text{Si-OH}$ [17]. W obrębie warstwy tetraedrycznej nie dochodzi do substytucji, natomiast obrębie warstwy oktaedrycznej może dochodzić do substytucji Fe^{3+} na Mg^{2+} . Z uwagi na nieliczne podstawienia w strukturze kaolinitu charakteryzuje się bliskim zeru ładunkiem [18]. Adsorpcja jonów metali ciężkich zachodzi na krawędziach i powierzchni kaolinitu na zasadzie uwolnienia jonu H^+ do środowiska wodnego [2]. Wielkość adsorpcji jest uzależniona od pH roztworu i jednocześnie od strukturalnych właściwości danego materiału, które są zmienne w naturalnie występujących kaolinitach [20]. Z uwolnieniem jonu H^+ jest do środowiska mogą być związane zmiany właściwości fizycznych materiału takie jak podatność na pęcznienie, flokulacje, czy też zmiana właściwości mechanicznych oraz zwiększenie przewodności hydraulicznej. Dodatkowo odłączenie H^+ do medium wodnego powoduje zmiany w charakterze działania sił van der Waalsa [21].



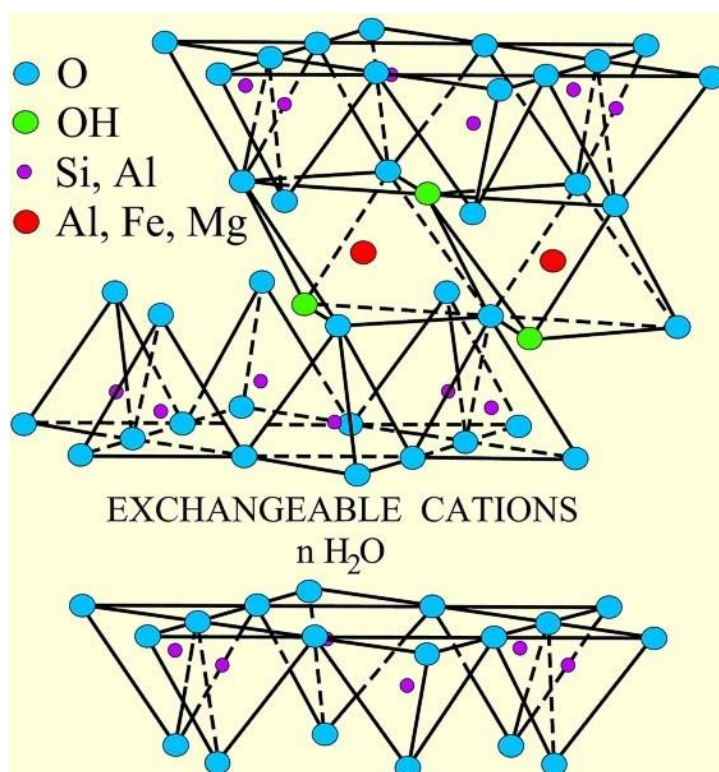
Rysunek 25. Struktura kaolinitu

Źródło: <http://pubs.usgs.gov>

3.3. Minerale o budowie typu 2:1

Montmorillonit ($\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2}\text{IV}(\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VI})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) jest minerałem o strukturze typu 2:1. Zbudowany z sekwencji pakietów typu TOT, które sąsiadują ze sobą grupami tlenowymi [17]. Z uwagi na to połączenia pomiędzy pakietami są słabe i podatne na rozwarstwienia jak również adsorpcje molekuł polarnych i wody [18]. Powoduje to pęcznienie minerałów. W strukturze montmorillonitu są obecne substytucje zarówno w warstwie tetraedrycznej (Si^{4+} na Al^{3+}) jak i oktaedrycznej (Al^{3+} na Mg^{2+}). W wyniku istnienia substytucji

w strukturze minerału montmorillonit charakteryzuje się ładunkiem ujemnym zależnym od wielkości substytucji przypadających na jednostkę struktury dla minerału o idealnym składzie jest to 0,8 [17]. Negatywny ładunek spowodowany substytucjami jest balansowany przez kationy zaadsorbowane na krawędziach struktury i pomiędzy pakietami TOT. Kationy Na^+ i Ca^{2+} , które zazwyczaj balansują ładunek ulegają wymianie w środowisku wodnym na inne obecne w systemie na zasadzie wymiany jonowej [17], dodatkowo woda powoduje uruchomienie pęcznienia. Pęcznienie zależne jest od wartościowości, promienia jonowego kationu i koncentracji kationów w środowisku [18]. Proces adsorpcji jonów zależy od pH. Adsorbowane jony są przyłączane do powierzchni montmorillonitu i dzielą jeden lub kilka ligandów tlenowych z kationami obecnymi w strukturze minerału [2,18]. Adsorpcja zachodzi zarówno na krawędziach struktury jak i na powierzchni minerału.



Rysunek 26. Struktura montmorillonitu

Źródło: <http://pubs.usgs.gov>

4. Modyfikacja minerałów ilastych

Celem modyfikacji minerałów ilastych jest polepszenie ich właściwości bądź też uzyskanie nowych materiałów o por zadanych właściwościach [17]. Najpopularniejszymi modyfikacjami minerałów ilastych, które znajdują zastosowanie, jako sorbenty są modyfikacja kwasowa, interkalacja i budowanie struktur podpieranych (pillaring) [2,19].

4.1. Aktywacja kwasowa

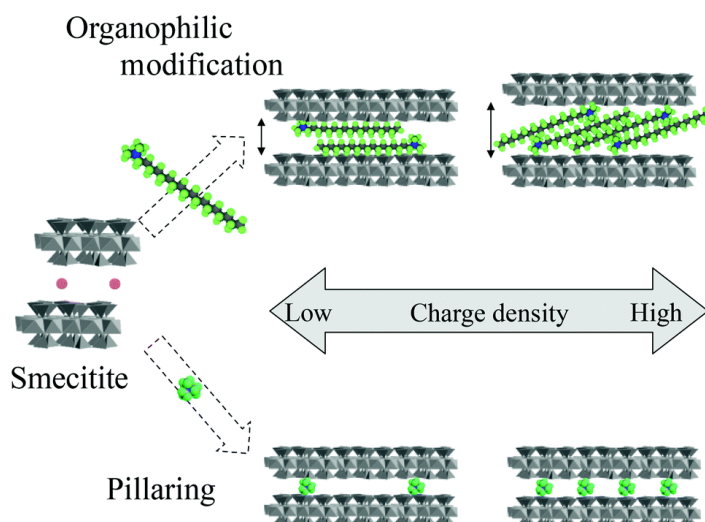
Aktywacja minerałów odbywa się za pomocą kwasów nieorganicznych [17]. W wyniku oddziaływania kwasów o zadanym stężeniu z powierzchnią minerału dochodzi do selektywnego usunięcia domieszek innych minerałów, a także części kationów z warstwy oktaedrycznej i tetraedrycznej [18]. W rezultacie następuje zwiększenie się kwasowości i powierzchni właściwej minerału. Wielkość zmian w strukturze minerału poddanego aktywacji kwasowej zależy od stężenia kwasu, temperatury prowadzenia reakcji, charakteru samego minerału, jego strukturalnej kompozycji, obecności domieszek i charakteru jonów występujących w przestrzeni międzywarstwowej [5].

4.2. Interkalacja

Interkalacja polega na wprowadzeniu w strukturę minerału w obrębie przestrzeni międzywarstwowej molekuł organicznych przy jednoczesnym zachowaniu warstwowej budowy minerałów ilastych [17]. Zwiększenie się przestrzeni pomiędzy warstwami minerału jest wynikiem obecności molekuł organicznych w przestrzeni międzywarstwowej.

4.3. Pillaring

Minerały ilaste są modyfikowane poprzez wprowadzenie do ich przestrzeni międzywarstwowej związków organicznych jak i nieorganicznych [17]. Związki te tworzą w przestrzeni międzywarstwowej uporządkowany rodzaj struktury porowatej [22]. Tak wytworzone materiały są nazywane minerałami ilastymi o strukturze podpieranej. Wprowadzenie nanometrycznych cząsteczek związków metali do struktury minerałów ilastych ma na celu zapobieganie agregacji materiału [5,23]. W połączeniu z porowatością wytworzoną w strukturze, materiały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dobrymi właściwościami sorpcyjnymi oraz dużą odpornością termiczną [24]. Podobnie jak w przypadku minerałów poddanych procesowi interkalacji wprowadzenie związków w przestrzeń międzywarstwową jest manifestowane poprzez zwiększenie się odległości międzywarstwowej. W odróżnieniu od minerałów poddanych interkalacji struktury podpierane nie ulegają zniszczeniu w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, następuje powstanie w strukturze krystalicznej formy tlenków metali a poprzez to jej stabilizacja [5].

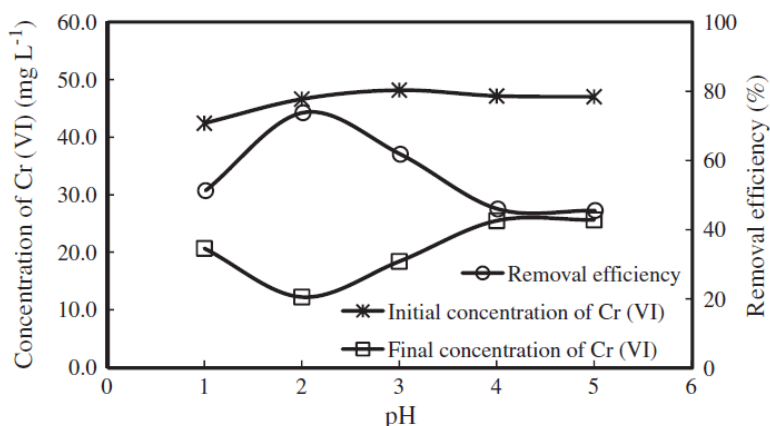


Rysunek 27. Schemat rozmieszczenia molekuł w strukturze podpieranej oraz poddanej interkalacji

Źródło: [38]

5. Adsorpcja Cr (VI) na minerałach ilastych

Jony Cr koegzystują w wodzie w postaci HCrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ przy pH w zakresie 2-6 [25] w zależności od ich koncentracji [8], natomiast przy $\text{pH} > 6$ w formie CrO_4^{2-} [25]. Adsorpcja HCrO_4^{2-} jonów jest przyczyną usuwania ich z wody przez sorbent. W niskich pH powierzchnia minerału ilastego jest naładowana dodatnio w wyniku znacznej koncentracji jonów H^+ w roztworze, dlatego też jony Cr o przeciwnym znaku są z łatwością kompleksowane na powierzchni minerału [26]. Wraz ze wzrostem pH roztworu wodnego grupy OH mogą podlegać deprotonacji, co wpływa na mniejsze możliwości tworzenia przez jony Cr(VI) kompleksów z powierzchnią minerału, gdyż konkurują one z jonami OH^- w konsekwencji adsorpcja zmniejsza się [27]. W zależności od zastosowanego materiału optymalne warunki do adsorpcji jonów Cr (VI) wahają się w zakresie pH od 2-6.



Rysunek 28. Wpływ pH na adsorpcję Cr(VI) (dawka sorbentu 20g/L, czas kontaktu 180minut)

Źródło: [33]

W ostatnich latach pojawiły się prace dotyczące usuwania ze środowiska wodnego drogą adsorpcji metali ciężkich w tym chromu (VI) przy zastosowaniu naturalnych sorbentów ilastych [28,29,30,31,32]. Zao i in. w [33] badali możliwości wykorzystania dostępnego w Japonii materiału frakcji ilastej o dużej zawartości krzemionki. Sdiri i in. w [28] użyli do swoich badań minerałów ilastych pochodzących z formacji Aleg do usuwania metali ciężkich z wody.

Natomiast Sibel i in. w [6] porównywali możliwości sorpcyjne naturalnych i modyfikowanych próbek montmorillonitu z Turcji. Podobny charakter mają prace Guerry i in. w [9]. W każdej z cytowanych powyżej prac [6,8,9] kładziono duży nacisk na czynniki wpływające na efektywność adsorpcji, w tym: zdeterminowanie składu chemicznego i mineralogicznego próbek, poznanie ich powierzchni właściwej i pojemności jonowymiennej.

Tabela 8 Przykładowy opis właściwości próbek mineralnych

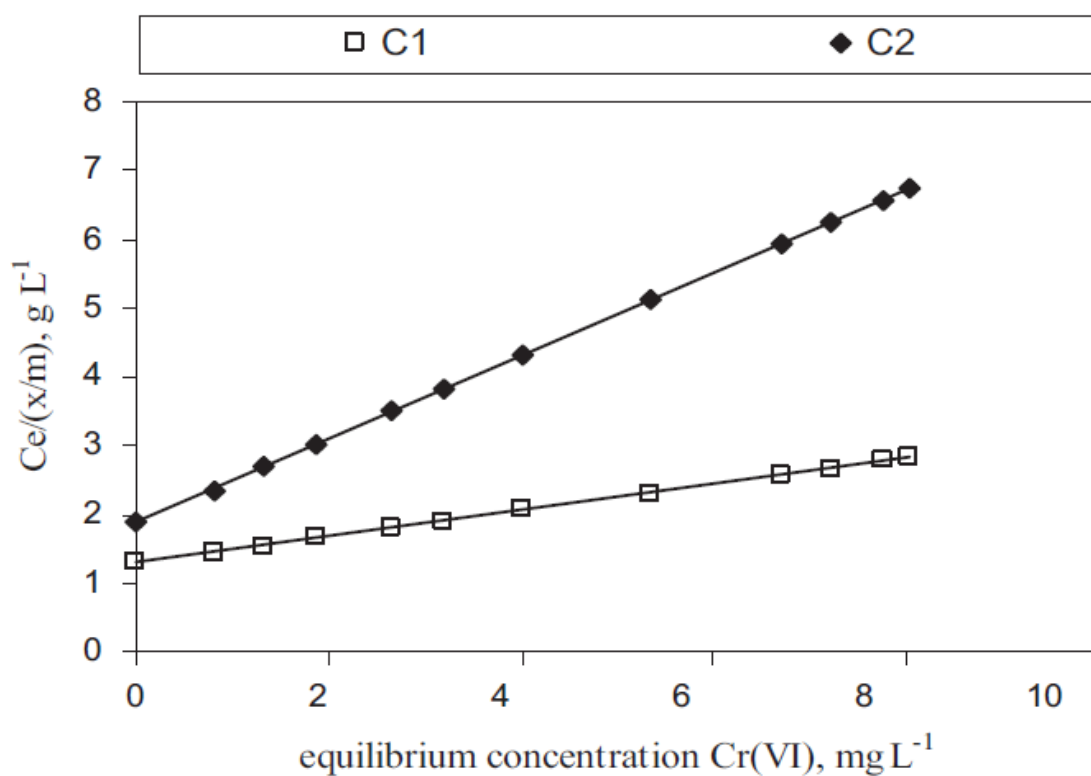
Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Gęstość właściwa [g/cm ³]	Porowatość [%]	CEC [mmol/100g]
Ca-BBT _{AEAPS}	624,00	2,99	73,05	138,40
Ca-BBT _{APS}	605,10	2,98	72,11	110,10
Na-bentonit	56,00	b.d.	b.d.	94,30
Ca-BBT	36,00	1,00	31,43	93,00
Ca-bentonit	20,00	b.d.	b.d.	60,68

b.d. - brak danych

Źródło: [9]

Adsorpcja Cr(VI) jest zależna w głównej mierze od pH roztworu, w którym znajdują się zanieczyszczenia [6]. Również inicjalny ładunek sorbentu, stopień jonizacji i charakter jonów Cr(VI) występujących w wodzie pozostają w ścisłej zależności od pH [33]. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na szybkość adsorpcji jonów Cr(VI) jest temperatura [27]. Ilość dodawanego do wody materiału sorbującego jony Cr(VI) wpływa na proces adsorpcji [28,33]. Przy wzroście dawki sorbentu dla stałych wartości pozostałych parametrów systemu zaobserwowano liniowy wzrost efektywności usuwania jonów Cr(VI) z systemu, jednakże zaobserwowano jednoczesny spadek pojemności sorpcyjnej sorbentu [33]. Zwiększenie dawki sorbentu było równoznaczne z większą dostępnością centrów aktywnych na powierzchni minerału, co tłumaczy zwiększona efektywność usuwania jonów Cr(VI). Dla wszystkich badanych naturalnych próbek ilastych adsorpcja jonów Cr(VI) na powierzchni ma charakter reakcji dwurzędowej [6,8,9,20]. Dodatkowe informacje o charakterze adsorpcji na powierzchni minerałów są związane z termodynamiką procesu. Dla naturalnego kaolinu negatywna wartość ΔH° dla procesu stanowi o jego egzotermicznym charakterze [20]. Również ΔS° dla procesu

zachodzącego na tym mineralu charakteryzuje się wartością ujemną. Świadczy to o uporządkowanym charakterze adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni. Wraz ze wzrostem temperatury dla procesów adsorpcji prowadzonych na próbkach kaolinitu obserwowany jest wzrost pozytywnej wartości swobodnej energii Gibbs'a (ΔG°) [20]. Przy wzroście temperatury proces adsorpcji jest mniej uprzywilejowany [20], a charakter oddziaływań pomiędzy jonami Cr(VI) i adsorbentem jest słaby. Adsorpcja jonów Cr(VI) na powierzchni kaolinitu ma więc bardziej złożony charakter, nie jest powodowana jedynie chemisorpcją. Kinetyka reakcji adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchniach montmorillonitów [6,8,9] jest odmienna. Dla minerałów pochodzących z obszaru Turcji [6] dominujący jest udział fizysorpcji w usuwaniu jonów Cr(VI) z wody. Natomiast adsorpcja na próbkach [8] jest najlepiej charakteryzowana przez model Langmuir'a, zachodzi adsorbowanie monowarstwy jonów Cr(VI) na powierzchni montmorillonitów. Początkowo reakcja ma charakter oddziaływań van der Waalsa (fizysorpcja) następnie zachodzi również chemisorpcja.



Rysunek 29 Izoterma adsorpcji Langmuir'a dla jonów Cr(VI) adsorbowanych na próbkach C1 i C2

Źródło: [8]

Tabela 9 Wpływ temperatury na pojemność adsorpcyjną

Temperatura [K]	Pojemność adsorpcyjna [mg/g]
292	112,3
298	119,3
308	176,2
318	209,6

Źródło: [22]

6. Adsorpcja na minerałach modyfikowanych

W przypadku minerałów modyfikowanych warunki, w jakich zachodzi adsorpcja są zdeterminowane dodatkowo przez charakter modyfikatora [34]. Obecność grup aminowych i ich ładunek pochodzących od polieteroimidu wpływa na pH całego procesu adsorpcji jonów Cr(VI)[27]. Dla wartości pH poniżej 10,4 grupa aminowa będzie dodatnio naładowana, przez co możliwe będzie adsorbowanie przez materiał jonów Cr(VI) w szerokim zakresie pH od 1-9 poprzez elektrostatyczne przyciąganie [35]. Charakter wprowadzonej molekuly organicznej do struktury montmorillonitu i wermikulitu wpływa na adsorpcje jonów Cr(VI) [14] z uwagi na różne umieszczenie odmiennych geometrycznie molekuł organicznych w strukturze minerału. Dla próbek TiO₂-SPCs pojemność adsorpcyjna jest znacznie większa niż dla materiału niemodyfikowanego [22]. Zwiększenie pojemności sorpcyjnej jest związane z wytworzeniem w strukturze minerału dodatkowych przestrzeni – poprzez podparcie struktury tlenkiem metalu [22,36]. Negatywnie naładowane jony HCrO₄²⁻ są dodatkowo adsorbowane na powierzchni pozytywnie naładowanych struktur podpieranych. W porównaniu do niemodyfikowanego montmorillonitu sodowego Mt-SPC charakteryzuje się wzrostem potencjału zeta do pH 2 co może być związane z dodaniem protonu do grup karboksylowych i OH na powierzchni nanokompozytu [24]. Dodatkowo przy znacznej koncentracji zanieczyszczenia 80mg/L użyto 50mg nanokompozytu. Analiza mechanizmu adsorpcji wskazuje na dominujący charakter chemisorpcji [24,36], ale również elektrostatyczne przyciąganie jonów do powierzchni nanokompozytu [35]. Tak jak w przypadku niemodyfikowanych minerałów ilastych reakcje adsorpcji mają charakter dwurzędowy [9,20,22,24,27,36]. Reakcja adsorpcji jest podzielona na stadia. W pierwszym z nich jony Cr(VI) są transportowane z medium do filmu otaczającego powierzchnię minerału modyfikowanego. Następnie dochodzi do dyfuzji jonów w strukturach porowych adsorbentu. Końcowym etapem jest adsorpcja jonów Cr(VI) na powierzchni zmodyfikowanego minerału [27]. W przypadku modyfikacji minerałów ilastych substancjami organicznymi termodynamika reakcji adsorpcji jest uzależniona od charakteru oddziaływań jonów Cr(VI) z molekułami

wprowadzonymi do struktury [20,27]. Montmorillonit modyfikowany dodecylaminą [27] charakteryzuje się malejącą przypadkowością adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni co jest wyrażone przez ujemne wartości entropii i entalpii [20,27]. Termodynamika reakcji adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni modyfikowanego kaolinitu jest podobna jak w przypadku montmorillonitu interkalowanego molekułami organicznymi [20]. Negatywne wartości ΔH° dla reakcji zachodzących na powierzchni tych nanomateriałów świadczą o egzogenicznym charakterze adsorpcji. Struktury podpierane otrzymywane po modyfikacji montmorillonitu [22,36] wykazują wzrost pojemności adsorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury, co jest związane z czynnikami strukturalnymi takimi jak wprowadzenie nowych grup funkcyjnych [22,24,36]. Pozytywna wartość ΔH° dla kompozytów [22,24,36] wskazuje na endotermiczny charakter procesu adsorpcji. Natomiast pozytywne wartości ΔS° dla procesów zachodzących na modyfikowanym montmorillonicie [22,24] świadczą o braku prawidłowości i nieuporządkowanym sposobie adsorpcji jonów Cr(VI) na powierzchni tych kompozytów. O spontaniczności procesu świadczy także negatywna wartość ΔG° .

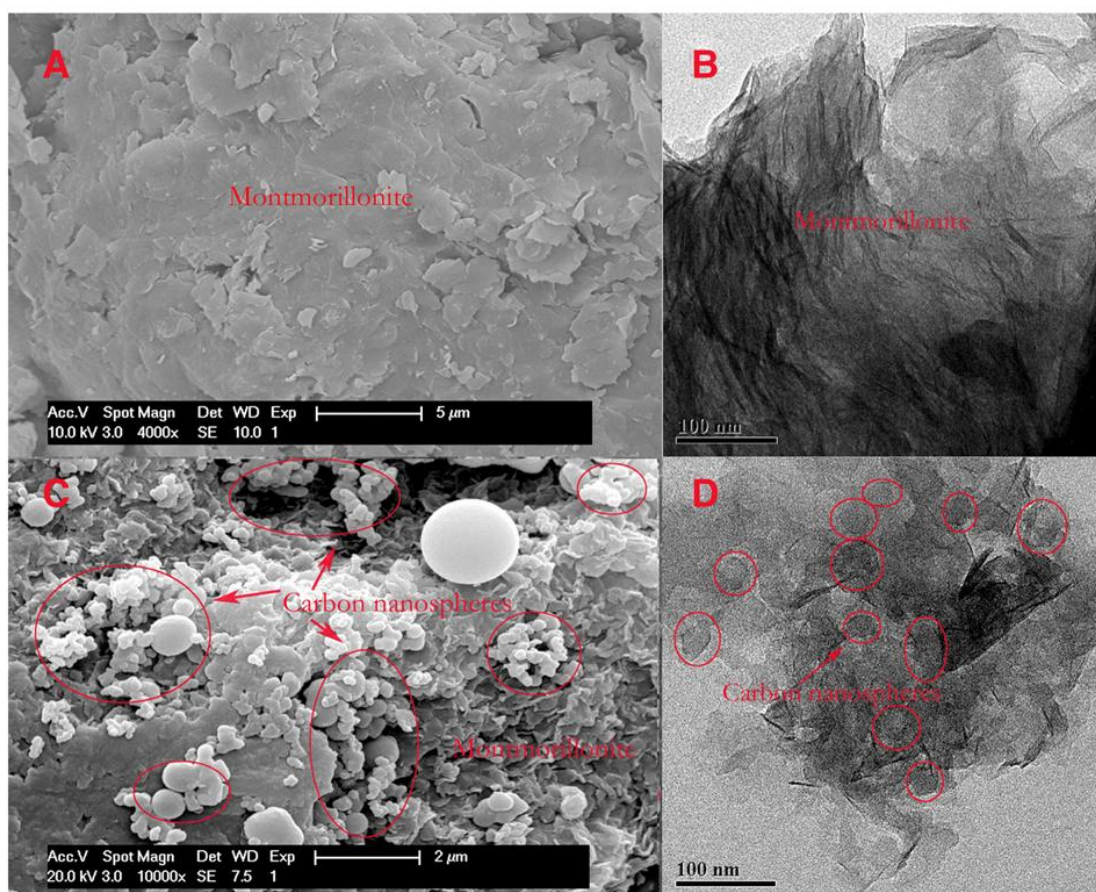
Tabela 10 Wartości termodynamiczne otrzymane dla adsorpcji w różnych temperaturach

Temperatura [K]	ΔG° [kJmol ⁻¹]	ΔS° [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH° [kJmol ⁻¹]
298	-9,642	-278,63	-91,5
308	-3,903	b.d.	b.d.
318	-1,662	b.d.	b.d.
328	-1,219	b.d.	b.d.

b.d. - brak danych

Źródło: [27]

W przypadku zastosowania materiałów nanokompozytowych często dochodzi do redukcji Cr(VI) na powierzchni materiału do formy Cr(III) [24,35,36]. Co więcej dla kompozytu montmorillonitu i magnetytu zachodzi nie tylko redukcja chromu do postaci Cr(III), która jest mniej toksyczna, ale również do połączenia jonów chromu z tlenkami żelaza [35]. Dodatkową zaletą tego kompozytu jest możliwość magnetycznej separacji cząsteczek z wody co wpływa na szybkość procesu oczyszczania zanieczyszczeń [35].



Rysunek 30. Fotografie: (A) SEM, (B) TEM montmorillonitu, (C) SEM, (D) TEM kompozytu Mt-spC

Źródło: [24]

Tabela 11. Zestawienie pojemności adsorpcyjnych modyfikowanych i naturalnych mineralów ilastych

Adsorbent	Pojemność adsorpcyjna [mg/g]	Źródło
titanium-functionalized silica-pillared clays TiO ₂ -SPC-3	296	[22]
TiO ₂ -SPC2	261,4	[22]
exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite (PPy-OMMTNC)	209,6	[37]
TiO ₂ -SPC1	194,9	[22]
TiO ₂ -SPC4	183,2	[22]
montmorillonite supported carbon nanosphere	156,25	[24]
polypyrrole-coated halloysite nanotube nanocomposite (PPy-HNTs NC)	149,25	[13]
75%-FeNi-insitu-MMT	100	[36]
75%-FeNi-load-MMT	83,33	[36]
HDTMA-kaolinit	27,8	[20]
dodecylamine modified Na montmorillonite	23,69	[27]
polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite (Fe/Zr ₄ :1-Mt)	22,35	[11]
montmorillonite-supported magnetite nanoparticles	13,88	[23]
Ca-BBT _{AEAPS}	13,12	[9]

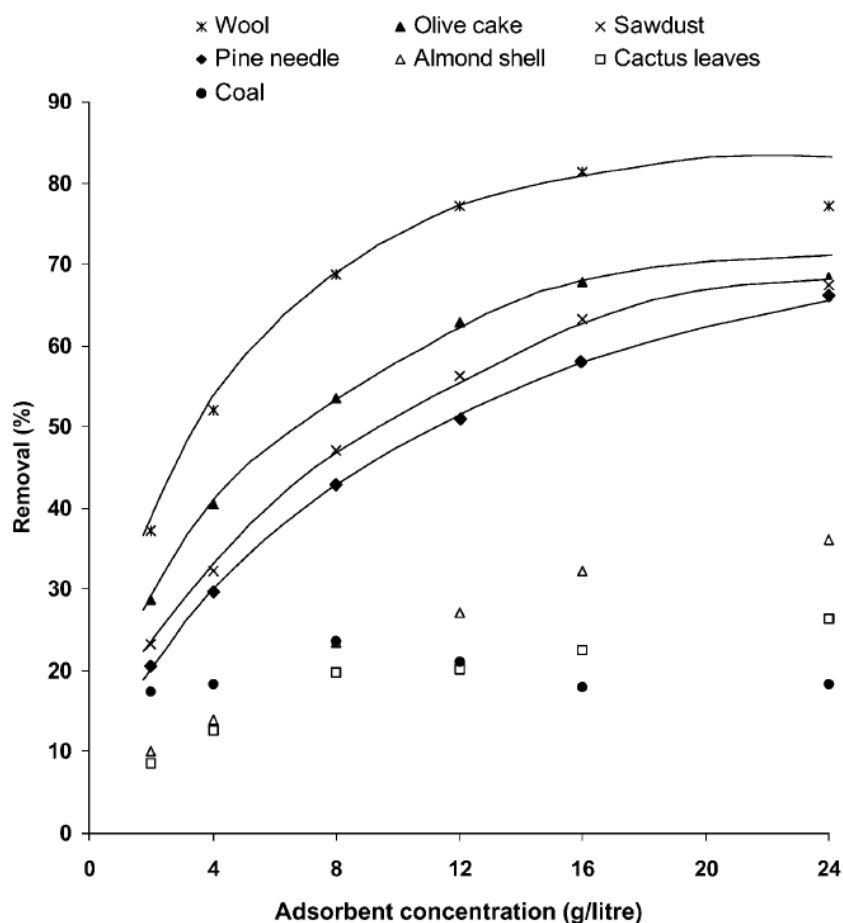
Tabela 12. Zestawienie pojemności adsorpcyjnych modyfikowanych i naturalnych minerałów ilastych

Ca-BBT _{APS}	12,09	[9]
montmorillonit C1	10,9	[8]
magnetyt–polieteroimid–montmorillonit(Fe ₃ O ₄ –PEI800–MMT)	8,8	[35]
Ca-BBT	7,98	[9]
montmorillonit C2	4,5	[8]
Akadama clay (mieszanka minerałów ilastych i krzemianów)	4,29	[33]
turecki montmorillonit	3,61	[6]
kaolinit	0,7	[20]

7. Tanie sorbenty jonów Cr(VI)

Alternatywą dla zastosowania minerałów ilastych jako adsorbentów są powszechnie dostępne materiały zaprezentowane w tabeli 4. Charakter niedrogich sorbentów takich jak wełna, czy kora drzewna wpływa na wielkość adsorpcji. Tak jak w przypadku minerałów ilastych zwiększenie dawki sorbentu dodawanego do zanieczyszczonego medium wpływa na zwiększenie ilości usuniętych zanieczyszczeń co jest związane z dostarczeniem relatywnie większej ilości centrów aktywnych, na których może dochodzić do adsorpcji [2]. Różnice w pojemności adsorpcyjnej dla poszczególnych materiałów wynikają z ich budowy strukturalnej i chemicznej. Wełna jest materiałem zbudowanym z białek zwierzęcych o strukturze włókien, które w swojej strukturze zawierają liczne grupy aminowe i karboksylowe [30]. Grupy te mogą odgrywać główną rolę w tworzeniu kompleksów z jonami Cr(VI) podczas procesu adsorpcji. Materiały sorpcyjne pochodzenia roślinnego są zbudowane z celulozy, dlatego też adsorpcja może być związana z grupami hydroksylowymi obecnymi w tych materiałach [30]. Dodatkowo dostępność powierzchni sorpcyjnych jest związana z charakterem strukturalnym włókien, w przypadku roślin są one zbite, więc dostęp do miejsc sorpcyjnych jest bardziej ograniczony niż w przypadku delikatnej struktury wełny, która może być łatwiej penetrowana przez jony Cr(VI).

Adsorpcja Cr(VI) najefektywniej zachodzi na wełnie [30]. Przy wyższych stężeniach jonów Cr(VI) może dochodzić do tworzenia kilku warstw jonów chromu na powierzchni sorbentu. W przypadku wełny adsorpcja jonów Cr(VI) na powierzchni ma charakter oddziaływań elektrostatycznych związanych z istnieniem grupy aminowej. Natomiast, w przypadku sorbentów pochodzenia roślinnego dochodzi prawdopodobnie do wytworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy jonami a sorbentem[3]. Reakcja pomiędzy sorbentem a jonami Cr(VI) ma charakter pierwszorzędowej.



Rysunek 31. Efekt koncentracji adsorbentu na usuwanie Cr(VI) przy: pH=2, Cr(VI)=100ppm, czas kontaktu 2 h, T=30°C

Źródło: [30]

Wadami niedrogich sorbentów jest trudność w ich regeneracji jak i zbieraniu z powierzchni oczyszczanego medium. Przy braku możliwości regeneracji pojawia się problem składowania zużytych adsorbentów. Dodatkowo opisane materiały charakteryzują się znaczną zmiennością właściwości adsorpcyjnych, które są zależne chociażby od rozdrobnienia substancji roślinnej.

Tabela 13 Pojemność adsorpcyjna przykładowych niedrogich sorbentów Cr(VI)

Adsorbent	Pojemność adsorpcyjna [mg/g]	Źródło
wełna	41,15	[3]
oczyszczone odpady poprodukcyjne	26,31	[3]
popiół z łusek ryżu	25,64	[3]
aktywowany tlenek glinu	25,57	[3]
popiół lotny	23,86	[3]
trociny	20,7	[3]
kora miodły indyjskiej	19,6	[3]

Źródło: [3]

8. Wnioski

1. Modyfikowane minerały ilaste przewyższają pod względem pojemności adsorpcyjnej naturalne minerały niepoddawane modyfikacji jak również tanie w uzyskaniu sorbenty.
2. Co więcej w przypadku minerałów modyfikowanych istnieje możliwość regeneracji nanokompozytów jak również redukcji jonów Cr(VI) do Cr(III).
3. Istotną rolę we wdrożeniu modyfikowanych nanokompozytów na bazie minerałów ilastych, odgrywa koszt wytworzenia materiału.
4. Najefektywniejsze w usuwaniu Cr(VI) z wody są modyfikowane minerały ilaste o strukturze podpieranej.
5. Minerały modyfikowane poprzez interkalację do swojej struktury molekuł organicznych charakteryzują się wyższymi pojemnościami adsorpcyjnymi niż ich niemodyfikowane odpowiedniki.
6. Charakter molekuł wprowadzonych do struktury minerału wpływa na zakres pH, w którym są adsorbowane jony Cr(VI).

Literatura

1. 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.
2. Bhattacharyya, K., G., and Susmita S., G., "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review." *Advances in colloid and interface science* 140.2 (2008): 114-131.
3. Bhattacharya, A. K., et al. "Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents." *Chemical Engineering Journal* 137.3 (2008): 529-541.
4. Bergaya, F., "Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications." *Microporous and Mesoporous Materials* 107.1 (2008): 141-148.
5. Srinivasan, R.,. "Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water." *Advances in Materials Science and Engineering* 2011 (2011).
6. Akar, Sibel Tunali, Yasemin Yetimoglu, Tevfik Gedikbey. "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification." *Desalination* 244.1 (2009): 97-108.

7. Djukić, A., et al. "The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions." *Ceramics International* 39.6 (2013): 7173-7178.
8. Eloussaief, Mabrouk, et al. "Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions." *Chemical Engineering Journal* 168.3 (2011): 1024-1031.
9. Guerra, D. J. L., et al. "Equilibrium, thermodynamic, and kinetic of Cr (VI) adsorption using a modified and unmodified bentonite clay." *International Journal of Mining Science and Technology* 24.4 (2014): 525-535.
10. Jiang, Jia-Qian, S. M. Ashekuzzaman. "Development of novel inorganic adsorbent for water treatment." *Current Opinion in Chemical Engineering* 1.2 (2012): 191-199.
11. Zhou, Jianbing, et al. "Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions." *Chemical Engineering Journal* 162.3 (2010): 1035-1044.
12. Brown, Loren, et al. "Immobilization of heavy metals on pillared montmorillonite with a grafted chelate ligand." *Journal of hazardous materials* 261 (2013): 181-187.
13. Ballav, Niladri, et al. "Polypyrrole-coated halloysite nanotube clay nanocomposite: Synthesis, characterization and Cr (VI) adsorption behaviour." *Applied Clay Science* 102 (2014): 60-70.
14. Dultz, S., Jong-Hyok An, Riebe, B.,. "Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr (VI): Effect of layer charge on adsorption properties." *Applied Clay Science* 67 (2012): 125-133.
15. Ociepa-Kubicka, A., Ociepa E.,. "Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi." *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15.2 (2012): 169-180.
16. International Agency for Research on Cancer, and International Agency for Research on Cancer. "Chromium, nickel and welding." *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* 49 (1990).
17. Bergaya, F., Lagaly, G.,. *Handbook of clay science*. Vol. 5. Newnes, 2013.
18. Bergaya, F., Lagaly, G.,. "General introduction: clays, clay minerals, and clay science." *Developments in clay science* 1 (2006): 1-18.
19. Unuabonah, E., I., Taubert, A.,. "Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment." *Applied Clay Science* 99 (2014): 83-92.
20. Jin, Xiaoying, et al. "Removal of Cr (VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.5 (2014): 3025-3032.

21. Adebowale, K. O., I. E. Unuabonah, Olu-Owolabi, B., I., "Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and phosphate-modified kaolin." *Applied clay science* 29.2 (2005): 145-148.
22. Mao, Huihui, et al. "Synthesis of titania modified silica-pillared clay (SPC) with highly ordered interlayered mesoporous structure for removing toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state." *Applied Surface Science* 292 (2014): 1009-1019.
23. Yuan, Peng, et al. "Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* 166.2 (2009): 821-829.
24. Li, Tie, et al. "Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water." *Applied Clay Science* 93 (2014): 48-55.
25. Setshedi, Katlego Zebedius, et al. "Breakthrough studies for Cr (VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.4 (2014): 2208-2216.
26. Weng, Chih-Huang, Y. C. Sharma, Sue-Hua Chu. "Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by spent activated clay." *Journal of hazardous materials* 155.1 (2008): 65-75.
27. Kumar, A. Santhana Krishna, et al. "Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium." *Chemical Engineering Journal* 211 (2012): 396-405.
28. Talaat, H. A., et al. "Evaluation of Heavy Metals Removal Using Some Egyptian Clays." 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE. Vol. 6. 2011.
29. Sdiri, Ali, et al. "Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems." *Chemical Engineering Journal* 172.1 (2011): 37-46.
30. Dakiky, M., et al. "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents." *Advances in environmental research* 6.4 (2002): 533-540.
31. Lv, Guocheng, et al. "Removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite." *Chemical Engineering Research and Design* 92.2 (2014): 384-390.
32. Thavamani, S. Sheeba, Rajkumar, R., "Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina." *Research Journal of Chemical Sciences*.
33. Zhao, Yingxin, et al. "Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay." *Journal of colloid and interface science* 395 (2013): 198-204.

34. Jiang, Y. N., et al. "Recycling of solid waste material in Hong Kong: I. Properties of modified clay mineral waste material and its application for removal of cadmium in water." *Earth Sci* 2.2 (2013): 40-46.
35. Larraza, Iñigo, et al. "Hybrid materials: magnetite–polyethylenimine–montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr (VI) water treatment." *Journal of colloid and interface science* 385.1 (2012): 24-33.
36. Kadu, Brijesh S., and Rajeev C. Chikate. "NZVI based nanocomposites: Role of noble metal and clay support on chemisorptive removal of Cr (VI)." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1.3 (2013): 320-327.
37. Setshedi, Katlego Zebedius, et al. "Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr (VI) removal." *Chemical Engineering Journal* 222 (2013): 186-197.
38. Ogawa, Makoto, Kanji Saito, Minoru Sohmiya. "A controlled spatial distribution of functional units in the two dimensional nanospace of layered silicates and titanates." *Dalton Transactions* 43.27 (2014): 10340-10354.

Źródła ilustracji

1. Strona: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm> z dnia 1.02.2015.
2. Strona: <http://www.mineralatlas.com/SEM/SEM%20kaolinite.htm> z dnia 1.02.2015.
3. Strona: <http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285#.VNPIWtKG9Zg> z dnia 1.02.2015.

mgr inż. Anna Dzimitrowicz¹, dr inż. Piotr Jamróz, dr hab. inż. Paweł Pohl
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27; 50-370 Wrocław
e-mail: ¹anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl

Oczyszczanie wód z barwników organicznych za pomocą plazmy atmosferycznej, jako nowoczesna technologia stosowana w inżynierii środowiska

Słowa klucze: *wyładowanie jarzeniowe, oczyszczanie ścieków, barwniki, plazma*

Streszczenie: W pracy przedstawiono nowy układ plazmowy, tj. wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym generowane w kontakcie z cieczą (APGD), który może mieć potencjalne zastosowanie w inżynierii środowiska do oczyszczania wód z zanieczyszczeń organicznych w układach przepływowych. Stosowanie konwencjonalnych metod oczyszczania wód często okazuje się nieskuteczne. Z tego względu poszukuje się nowych, szybszych i wydajniejszych sposobów oczyszczania wód skażonych różnymi substancjami. Wytworzone w reaktorze plazmowym wyładowanie jarzeniowe umożliwia rozkład wielu związków organicznych, w tym barwników, co stanowi nowoczesne rozwiązanie technologiczne w zakresie inżynierii środowiska. W pracy przedstawiono przykładowe wyniki badań nad skutecznością zastosowania wyładowania jarzeniowego do oczyszczania wód z barwników, w tym błękitu anilinowego, azokarminu B, fioletu pirokatechinowego, soli trójsodowej kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego. Opisano także parametry pracy reaktora plazmowego, które należy użyć, aby proces oczyszczania wód z substancji organicznych zachodził wydajnie. Określono wpływ natężenia przepływu gazu plazmotwórczego (Argon, Ar) oraz szybkości wprowadzania roztworu do reaktora na stopień rozkładu barwników. Stwierdzono, że najlepszą skuteczność odbarwienia roztworów uzyskano dla natężenia przepływu Ar wynoszącego 150 cm³/min oraz szybkości przepływu wprowadzanej próbki 1,5 cm³/min. W optymalnych warunkach pracy układu wyznaczono stopień rozkładu analizowanych barwników, który wynosił od 17% do 100% i silnie zależał od struktury chemicznej barwnika.

1. Wstęp

Woda jest substancją niezbędną do funkcjonowania organizmów żywych, jak również przebiegu licznych procesów biochemicznych. Mimo tego, że pokrywa około 70% powierzchni Ziemi, dostęp do zasobów świeżej wody pitnej jest w znaczny sposób ograniczony. Zaledwie 1% ogółu wód powierzchniowych, pochodzących z rzek, jezior oraz wód podziemnych, jest dostępny dla człowieka jako woda zdatna do spożycia. Ma to związek z licznymi zanieczyszczeniami wód powierzchniowych, które mogą w skrajnych przypadkach doprowadzić do jej skażenia [1]. Zanieczyszczenie wód powstaje na skutek wprowadzenia do nich substancji płynnych, stałych, gazowych, a często nawet radioaktywnych i prowadzi do

zmian ich właściwości fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Wprowadzane substancje mogą być pochodzenia naturalnego (związane z nadmiernym występowaniem bądź obumieraniem organizmów zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych) oraz sztuczne (najczęściej pochodzenia antropogenicznego, głównie ze źródeł komunalnych, do których zalicza się miejskie i wiejskie systemy kanalizacyjne oraz źródła przemysłowe) [2].

Istotnym problemem zanieczyszczenia wód jest wprowadzanie ciepła, które prowadzi do zwiększenia rozwój sfery biologicznej, a tym samym zmniejszenia ilość tlenu zawartego w wodzie [3].

Woda zużyta w gospodarstwach domowych lub zanieczyszczona substancjami naturalnymi bądź sztucznymi nosi nazwę ścieku [4]. Ogólnie ścieki można podzielić na bytowo-gospodarcze (wytwarzane w gospodarstwach domowych w wyniku funkcjonowania i bytowania ludzi) oraz przemysłowe (powstałe w zakładach przemysłowych, zajmujących się prowadzeniem procesów produkcyjnych) [4].

Najtrudniejsze do oczyszczenia zanieczyszczenia wód powstają przy produkcji lakierów, farb, emulsji czy w procesach barwienia tkanin (przemysł chemiczny, papierniczy, skórzaný, włókienniczy oraz tekstylny [4-6]). Substancjami zanieczyszczającymi wody są związki organiczne różnego pochodzenia, w tym barwniki organiczne, rozpuszczalniki organiczne, nieorganiczne kwasy oraz zasady. Procesy związane z neutralizacją w/w substancji przebiegają wieloetapowo, wymagają dużych nakładów energetycznych, co zwiększa koszty przeprowadzania procesów oczyszczania. Obecność w wodzie, nawet bardzo małych ilościach, związków barwnych jest wysoce niepożądana [6]. Większość z nich jest toksyczna, mutagenna i rakotwórcza. Ponadto są one odporne na degradację z uwagi na złożoną strukturę i właściwości ksenobiotyczne. Wody zawierające barwniki są trudne do oczyszczenia ze względu na ich dużą odporność na czynniki utleniające. Ponieważ procesy produkcyjne wykorzystujące barwniki zużywają znaczne ilości wody (od 80 do 250 dm³ na 1 kg wyrobu [7]), powstaje ogromna ilość ścieków, zawierająca tego rodzaju związki. Około 15% spośród stosowanych substancji barwnych jest uwalniania do ścieków przemysłowych, co skutkuje ich silnym zabarwieniem [8].

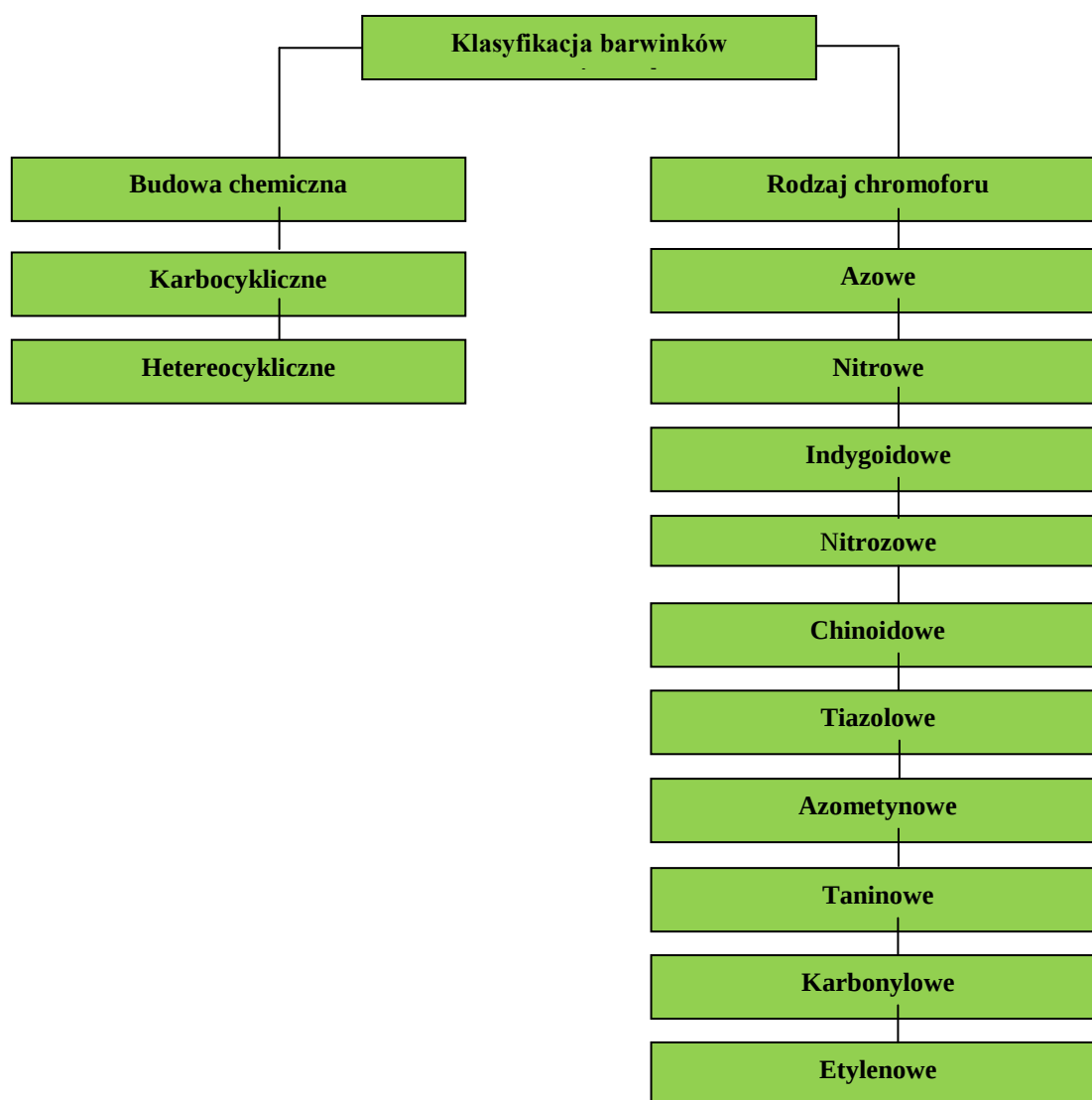
Kolor barwników związany jest z obecnością w ich strukturze grup funkcyjnych (chromoforów), zdolnych do absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym. Do typowych chromoforów występujących w barwnikach należą [9]:

- ugrupowania azometynowe ($-C=N-$),
- ugrupowania karbonyłowe ($=C=O$),
- ugrupowania azowe ($-N=N-$),

- ugrupowania etylenowe ($-C=C-$).

Intensywność barwy staje się większa w wyniku wprowadzenia do cząsteczki barwnika organicznego ugrupowania zwanego auksochromem. Związek barwny jest zatem złożony z chromoforu oraz auksochromu.

W przemyśle włókienniczym oraz tekstylnym stosuje się te substancje barwne, których kolor pozostaje niezmieniony nawet w wyniku oddziaływania na nie wysokiej temperatury, wilgoci, substancji chemicznych (np. chloru). Do produkcji farb czy lakierów, także muszą być stosowane barwniki o trwałym zabarwieniu. Do barwienia leków oraz żywności stosuje się substancje barwne, które zwykle są nieszkodliwe i nietoksyczne dla organizmów, podobnie jak i produkty ich rozkładu. Rysunek 1 przedstawia rozbudowaną klasyfikację barwników pod względem budowy chemicznej i rodzaju chromoforu [10].



Rysunek 1. Podział barwników organicznych

Źródło: Stiepanow B.I.: *Podstawy chemii technologii barwników organicznych*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.

1.1. Sposoby oczyszczania wód z barwnych związków organicznych

1.1.1. Metody zaawansowanego utlenienia (AOP)

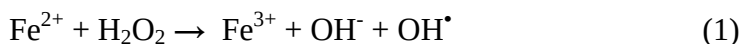
Istnieje wiele metod oczyszczania wód z substancji organicznych, w tym, najczęściej stosowane procesy zaawansowanego utleniania (ang. *advance oxidation processes*, AOP). Wśród tych procesów wyróżnić można zarówno reakcje chemiczne jak i fotochemiczne, tj. reakcję Fentona, utlenianie z wykorzystaniem H_2O_2 i O_3 , fotolizę UV, utlenianie H_2O w stanie nadkrytycznym, mokre utlenianie powietrzem oraz metody plazmowe [7, 11-13]. Wspólną cechą tych procesów jest wykorzystanie potencjału utleniającego rodników hydroksylowych ($\text{OH}^\bullet$), prowadzące do szybkiego degradowania zanieczyszczeń organicznych do prostszych związków, usuwanych ze ścieków konwencjonalnymi metodami [14]. Dzięki wysokiej wartości potencjału redoks $\text{OH}^\bullet$ (2,8 V), wiele związków organicznych, w tym substancje barwne, można usunąć z wody wykorzystując procesy wolnorodnikowe. Oprócz barwników możliwa jest degradacja innych substancji organicznych, tj. rozpuszczalników organicznych, kwasów karboksylowych, alkoholi czy pestycydów [14]. Poza rodnikami hydroksylowymi, możliwe jest zastosowanie także innych substancji utleniających, w tym O_3 , H_2O_2 lub MnO_4^- w środowisku kwaśnym albo ClO_2 czy Cl_2 .

Rodniki hydroksylowe mogą być generowane w procesach chemicznych, które wykorzystują w/w substancje utleniające, w procesach katalizowanych jonami Fe^{2+} , Fe^{3+} , czy TiO_2 . Możliwe jest także wykorzystanie promieniowania elektromagnetycznego, najczęściej w zakresie ultrafioletu (UV) [12, 13]. W celu szybszej i efektywniejszej degradacji związków organicznych, stosuje się zazwyczaj kombinacje kilku składników utleniających oraz promieniowania. Uzyskany efekt synergiczny umożliwia wówczas przeprowadzenie procesu rozkładu ze znacznie większą wydajnością. Stąd też najczęściej stosuje się kombinację dwóch lub kilku czynników, np. O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$.

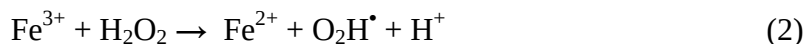
Pomimo zastosowania różnych kombinowanych układów utleniających, skuteczność metod AOP zależy w głównej mierze od rodzaju matrycy środowiskowej (rodzaj i stężenie degradowanych substancji organicznych), rodzaju i stężenia stosowanych utleniaczy oraz ich potencjału utleniającego.

Ze względu na wydajność oraz proste rozwiązania technologiczne najpopularniejszą metodą AOP, wykorzystywaną do degradacji substancji organicznych, jest reakcja Fentona. W reakcji tej silnie utleniające $\text{OH}^\bullet$ powstają w wyniku reakcji jonów Fe^{2+} z H_2O_2 w środowisku kwaśnym (pH 3-5). Źródłem jonów Fe^{2+} mogą być zarówno sole (np. FeSO_4 , sól

Mohra), jak również zeolity [15], żelazo metaliczne [16], tlenki żelaza [17] oraz węgle aktywne impregnowane wodorotlenkiem żelaza [18]. Przebieg reakcji Fentona jest następujący [19]:



Powstałe jony Fe^{3+} biorą udział w reakcji, która odtwarza jony Fe^{2+} [19]:



W wyniku tej reakcji powstaje też silnie utleniające rodniki wodoronadtlenkowe (O_2H).

Ze względu na wysoki potencjał redoks, powstałe $\text{OH}^\bullet$ utleniają związki barwne do prostych związków [20]. Substancje te mogą być usuwane z zanieczyszczonych ścieków z zastosowaniem np. konwencjonalnym procesów oczyszczania.

1.1.2. Plazmowe oczyszczanie ścieków

Innym skutecznym sposobem usuwania substancji szkodliwych zawartych w skażonej wodzie jest technologia plazmowa, stosunkowo od niedawna stosowaną w inżynierii środowiska.

Plazma to częściowo lub całkowicie zjonizowany gaz, zwanym czwartym stanem skupienia materii. Pod względem chemicznym plazma może być gazem jednoskładnikowym, składającym się tylko z jednego rodzaju gazu szlachetnego (np. Ar, He) lub wieloskładnikowym, będącym mieszaniną różnych gazów plazmotwórczych (np. mieszanina Ar, N_2 lub He). Składnikami plazmy są [21, 22]:

- obojętne atomy (np. He, H, Ar),
- zjonizowane atomy (np. Ar^+),
- swobodne elektrony (e),
- obojętne cząsteczki (np. N_2 , O_2),
- rodniki (OH, NO, NH, CO),
- zjonizowane cząsteczki (np. N_2^+ , O_2^+),
- wysokoenergetyczne stany cząstek (stany metastabilne, stany wzbudzone).

Parametrami charakteryzującymi plazmę, stanowiącymi zarazem kryterium jej podziału, są temperatura, ciśnienie, gęstość elektronowa, stopień jonizacji oraz stężenia składników [21, 22].

Temperatura to podstawowy parametr, który umożliwia podział plazmy na wysokotemperaturową i niskotemperaturową. Plazma niskotemperaturowa, inaczej zimna plazma, występuje w zakresie temperatur od kilkuset do 4000 K. Jest najczęściej gazem zjonizowanym w niewielkim stopniu, o dużej zawartości cząsteczek neutralnych. Ten rodzaj plazmy można

otrzymać w warunkach laboratoryjnych, stosując źródła elektrodowe bądź bezelektrodowe i generując ją pod niskim jak i wysokim ciśnieniem. Plazma wysokotemperaturowa, nazywana inaczej gorącą plazmą, jest gazem o temperaturze powyżej 10000 K. Jest składnikiem gwiazd. W warunkach laboratoryjnych tworzy się podczas syntez termojądrowych w Tokamakach (toroidalnych komorach z cewką magnetyczną) lub w wyniku oddziaływania laserów na próbki. Plazmę gorącą można scharakteryzować za pomocą wysokiego stopnia jonizacji [21, 22].

Biorąc pod uwagę ciśnienie, wyróżnia się plazmę pod ciśnieniem atmosferycznym jak i plazmę wysoko- i niskociśnieniową. Plazma niskociśnieniowa występuje najczęściej przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego i opisuje ją tzw. stan braku równowagi termicznej (temperatury poszczególnych cząstek tworzących plazmę są różne). W technice są używane w procesach osadzania cienkich warstw. Z kolei plazma atmosferyczna lub wysokociśnieniowa powstaje przy ciśnieniach atmosferycznych lub wyższych niż atmosferyczne. W swoich właściwościach przypomina plazmę gorącą. Opisuje ją stan całkowitej równowagi termicznej oraz równomierne stężenia różnych rodzajów cząstek [21, 22]. Istnieje także możliwość generowania plazmy nierównowagowej i nietermicznej w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub wyższego [22].

Stopień jonizacji pozwala na rozróżnienie plazmy całkowicie i częściowo zjonizowanej. Ścisłe zależy on od temperatury. W warunkach niskich temperatur zachodzi jonizacja jednokrotna w wyniku oderwania pojedynczych elektronów, czego konsekwencją jest występowanie plazmy częściowo zjonizowanej. Wzrastająca temperatura nasila jonizację, ostatecznie prowadząc do jonizacji całkowitej i pojawienia się plazmy składającej się jedynie z dodatnio naładowanych jonów i elektronów [21, 22].

Gęstość elektronowa stanowi, obok temperatury, ciśnienia, stopnia jonizacji, ważny parametr charakteryzujący plazmę. Dla plazmy nietermicznej gęstość elektronowa wynosi do 10^{21} m^{-3} , natomiast dla plazmy termicznej przyjmuje wartość zwykle znacznie większą niż 10^{21} m^{-3} [21, 22].

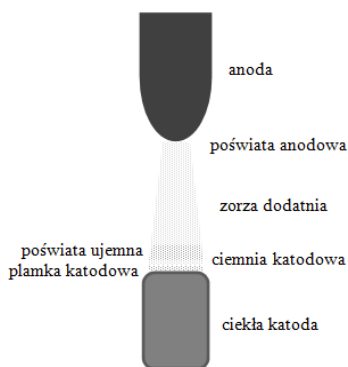
W celu wytworzenia konkretnego rodzaju plazmy, niezbędne są odpowiednie warunki jak i specjalna budowa układu wyładowczego. Do najlepiej poznanych źródeł plazmy zaliczyć można łuk prądu stałego i zmiennego, wyładowania stałoprądowe i zmiennoprądowe, wyładowania koronowe, wyładowania mikrofalowe, wyładowania jarzeniowe, wyładowania barierowe, a także wyładowania sprzężone pojemnościowo i indukcyjnie [22, 23]. Do oczyszczania wód najczęściej stosuje się wyładowania barierowe,

wyładowania koronowe, wyładowania zmiennoprądowe, wyładowania pulsujące oraz wyładowania jarzeniowe.

Wyładowanie jarzeniowe generowane w warunkach ciśnienia atmosferycznego w kontakcie z ciekłą katodą (ang. *atmospheric pressure glow discharge*, APGD) jest jednym z rodzajów wyładowań wykorzystywanych do oczyszczania i dezaktywacji substancji szkodliwych ze ścieków, a także rekultywacji środowiska [24, 25]. Ten typ wyładowania cechuje się występowaniem charakterystycznych obszarów o odmiennych wartościach potencjału, natężenia pola elektrycznego oraz intensywności promieniowania, które prowadzą do nieregularnego świecenia gazu (Rysunek 2). W obszarze pomiędzy elektrodami pojawiają się pasma o różnej intensywności i szerokości, których wielkość zależy od rodzaju gazu plazmotwórczego, jego ciśnienia, a także odległości pomiędzy elektrodami. Ze względu na zmianę w/w parametrów, w wyładowaniu jarzeniowym wyróżnia się następujące strefy [23, 24]:

- plamki katodowej CS (ang. *cathode spot*),
- ciemni katodowej CDS (ang. *cathode dark space*),
- poświaty ujemnej NG (ang. *negative glow*),
- zorzy dodatniej PC (ang. *positive column*),
- poświaty anodowej AG (ang. *anode glow*).

Wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD) jest klasyfikowane jako zimna plazma atmosferyczna (ang. *cold atmospheric plasma*, CAP) lub nietermiczna plazma (ang. *non-thermal plasma*, NTP) [25].



Rysunek 2. Charakterystyczne obszary wyładowania jarzeniowego

Źródło: Gręda K., Jamróz P., Pohl P.: Wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowe źródło wzbudzenia w optycznej spektroskopii emisyjnej. *Przemysł Chemiczny* 2012, 91, 1000-1008.

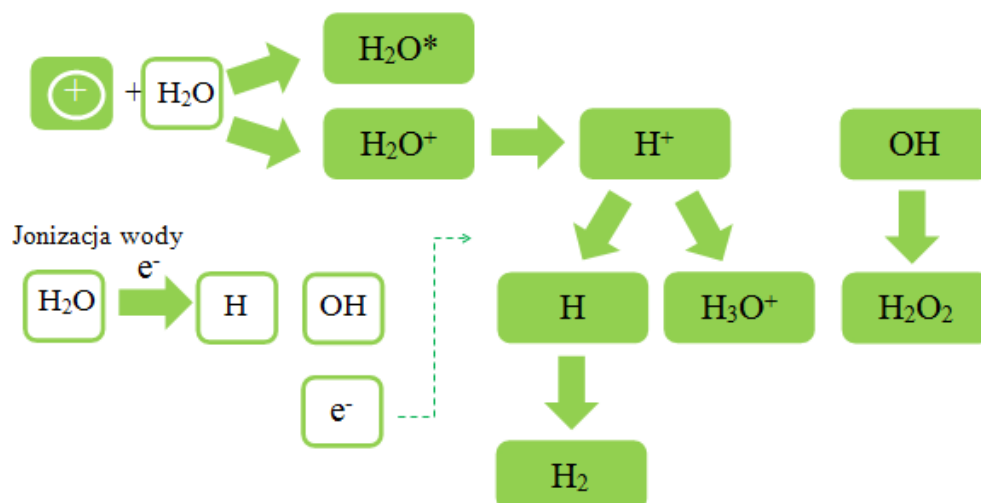
Największy wpływ na rozkład związków organicznych, w tym substancji barwnych, ma obszar poświaty ujemnej (NG), który znajduje się w bliskiej sąsiedztwie ciekłej katody. To właśnie w tym obszarze oraz w obszarze międzyfazowym plazma-ciecz są generowane związki

o wysokim potencjale utleniającym, odpowiedzialne za degradację większości substancji organicznych, tj. barwników, fenoli czy innych związków aromatycznych), obecnych w wodzie. Związkami utleniającymi są reaktywne formy tlenu (ang. *reactive oxygen species*, ROS) i azotu (ang. *reactive nitrogen species*, RNS), np. H_2O_2 , kwas peroksyazotowy ($\text{O}=\text{NOOH}$), tlen singletowy ($^1\text{O}_2$), O_3 , rodniki OH , O_2H , NO , O i jony O_2^- . Podczas inicjacji wyładowania jarzeniowego jest generowane również promieniowanie z zakresu ultrafioletu (UV) oraz elektrony (e^-). W szczególności rodniki OH oraz H_2O_2 pełnią zasadniczą rolę w procesach rozkładu związków organicznych [23, 25-27].

W wyniku inicjacji APGD następuje bombardowanie powierzchni cieczy jonami, co prowadzi do wzbudzenia i jonizacji cząsteczek wody [23, 25-27]. Zjonizowane cząsteczki wody (H_2O^+), w wyniku procesu solwatacji, tworzą jony H_3O^+ oraz cząstki OH , które mogą być źródłem nadtlenu wodoru (H_2O_2) [24]:



Mechanizm reakcji zachodzących podczas generowania APGD w kontakcie z cieczą został przedstawiony na rysunku 3.



Rysunek 3. Mechanizm reakcji przebiegających w czasie wyładowania jarzeniowego APGD w kontakcie z cieczą

Źródło: Gręda K., Jamróz P., Pohl P.: Wyladowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowe źródło wzbudzenia w optycznej spektroskopii emisyjnej. *Przemysł Chemiczny* 2012, 91, 1000-1008.

APGD okazało się niezwykle skuteczne w oczyszczaniu wody i ścieków z barwników organicznych, fenolu, związków halogenoorganicznych i innych związków organicznych oraz nieorganicznych, np. Cr(VI) [27]. Na szczególną uwagę należy zwrócić na możliwość

rozkładu roztworów wodnych barwników za pomocą plazmy. Chen i inni w [28] udowodnili, że wyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym może być z powodzeniem stosowane do rozkładu fioletu metylenowego. Na przebieg odbarwienia fioletu metylenowego ma wpływ zastosowane gazy wyładowcze. Stosując mieszaninę Ar z O₂ zamiast Ar z N₂, proces odbarwienia zachodził z lepszą wydajnością. Z kolei Peng i inni [29] wykazali, że wyładowanie częstotliwości radiowej umożliwia rozkład barwników azowych, ale z małą wydajnością. Shen i inni [30] badali rozkład barwnika Orange II za pomocą wyładowań pulsujących. Ten rodzaj wyładowania umożliwia skuteczny rozkład barwnika w próbkach ścieków. Jego wadą jest jednak skomplikowana budowa układu wyładowczego oraz wysokie koszty eksploatacji.

1.1.3. Mechanizm degradacji związków organicznych

W degradacji zanieczyszczeń zwartych w różnego rodzaju próbkach (w tym ściekach) metodami plazmowymi najważniejsze jest wytwarzanie reaktywnych cząstek, o wysokich wartościach potencjału utleniającego.

Mechanizm plazmowego rozkładu barwnika można opisać na przykładzie błękitu metylenowego (MB) [28]. W pierwszym etapie, wysokoenergetyczne elektrony jonizują cząsteczki pary wodnej, wytwarzając rodniki OH w fazie gazowej oraz protony:



Wytworzone podczas wyładowania intensywne promieniowanie ultrafioletowe dodatkowo pogłębia reakcję dysocjacji cząsteczki wody oraz generowanie rodników:



W wyniku rekombinacji rodników OH powstaje nadtlenek wodoru:



Powstające jony H_2O^+ mogą rekombinować z elektronami tworząc rodniki hydroksylowe (OH) i atomowy wodór (H):



W wyniku fotochemicznego rozkładu cząsteczek wody utlenionej powstają rodniki hydroksylowe:



Następnie reagują one z cząsteczką substancji barwnej (MB):



a kolejne hydroksylowania prowadzą do otwarcia pierścienia, a następnie powstania amin, kwasów organicznych, a ostatecznie ich rozkładu do prostych związków takich jak dwutlenek węgla i woda [29]:



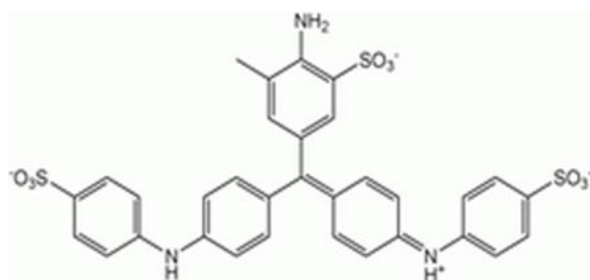
Efektywność degradacji związków organicznych zależy przede wszystkim od ich struktury. Im bardziej skomplikowana struktura chemiczna cząsteczki, im więcej podstawników wchodzi w skład cząsteczki barwnika, tym trudniej one ulegają degradacji [9, 10].

2. Metodyka badań

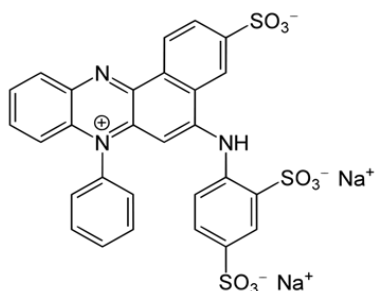
2.1. Przygotowanie próbek wody zanieczyszczonych barwnikami organicznymi

Aby określić skuteczność wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z ciekłą katodą, do rozkładu związków barwnych, przygotowano ich roztwory zakwaszone HCl. Badaniu poddano cztery barwniki organiczne, różniące się barwą oraz budową chemiczną:

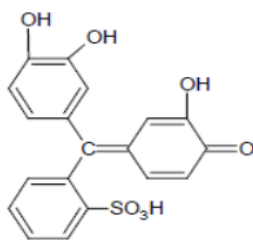
- błękit anilinowy, barwa fioletowo-brązowa, barwnik trifenylometanowych, zawierający w swojej strukturze zarówno pierścienie benzenowe jak i grupy aminowe oraz sulfonowe; poniżej wzór strukturalny błękitu anilinowego:



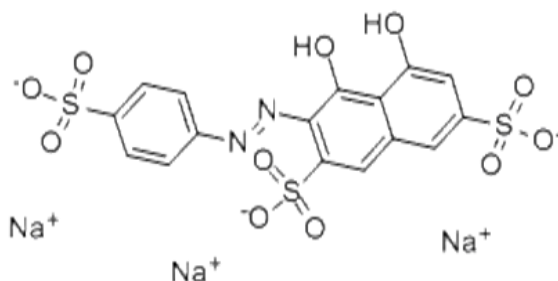
- azokarmin B, barwa czerwona, substancja barwna pochodzenia naturalnego, klasyfikowany jako barwnik azowy, zawierający w swojej strukturze zarówno grupę iminową –NH, jak również grupę sulfonową SO₃⁻, co potwierdza poniższa struktura chemiczna:



- fiolet pirokatechinowy, barwa zielono-brązowa, naturalny barwnik taninowych (garbniki roślinne), zawierający w swojej strukturze ugrupowanie pirokatechiny:



- sól trójsodowa kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego, barwa czerwona, barwnik azowy zawierający w strukturze ugrupowania naftalenowe, będące układem dwóch pierścieni aromatycznych:



W Tabeli 1. przedstawiono krótką charakterystykę badanych substancji barwnych.

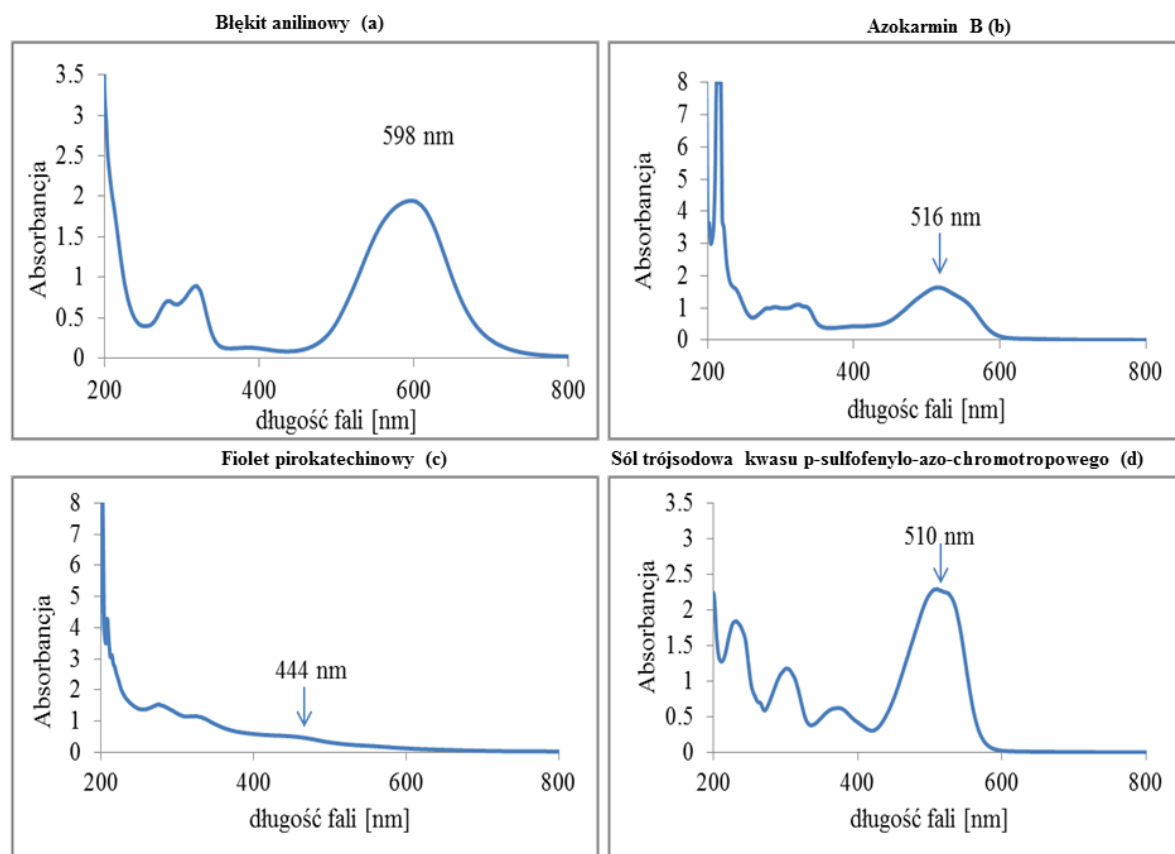
Wodne roztwory podstawowe barwników organicznych o stężeniu 1000 mg/dm^3 sporządzono poprzez rozpuszczenie ich określonej ilości w wodzie redestylowanej. Z roztworów podstawowych, w wyniku odpowiednich rozcieńczeń, przygotowano roztwory barwników o stężeniu 50 i 100 mg/dm^3 . W celu zwiększenia ich przewodności elektrolitycznej, roztwory te zakwaszono $2 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$.

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna badanych barwników

Nazwa barwnika	błękit anilinowy	azokarmin B	fiolet pirokatechinowy	sól trójsodowa kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego
Wzór sumaryczny	$C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$	$C_{28}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	$C_{19}H_{14}O_7S$	$C_{16}H_9O_{11}N_2S_3Na_3$
Postać	fioletowo-brązowy proszek	czerwony proszek	zielono-brązowy proszek	czerwono-fioletowy proszek
Barwa roztworów wodnych (50 mg/dm³)	Błękitna	Czerwona	fioletowa	czerwona
Masa cząsteczkowa [g/mol]	737,74	681,62	386,38	570,41
Producent	Windsor Laboratories Limited UK	POCh S.A Gliwice	PPH POCh Gliwice	POCh S.A Gliwice

Źródło: [8, 10]

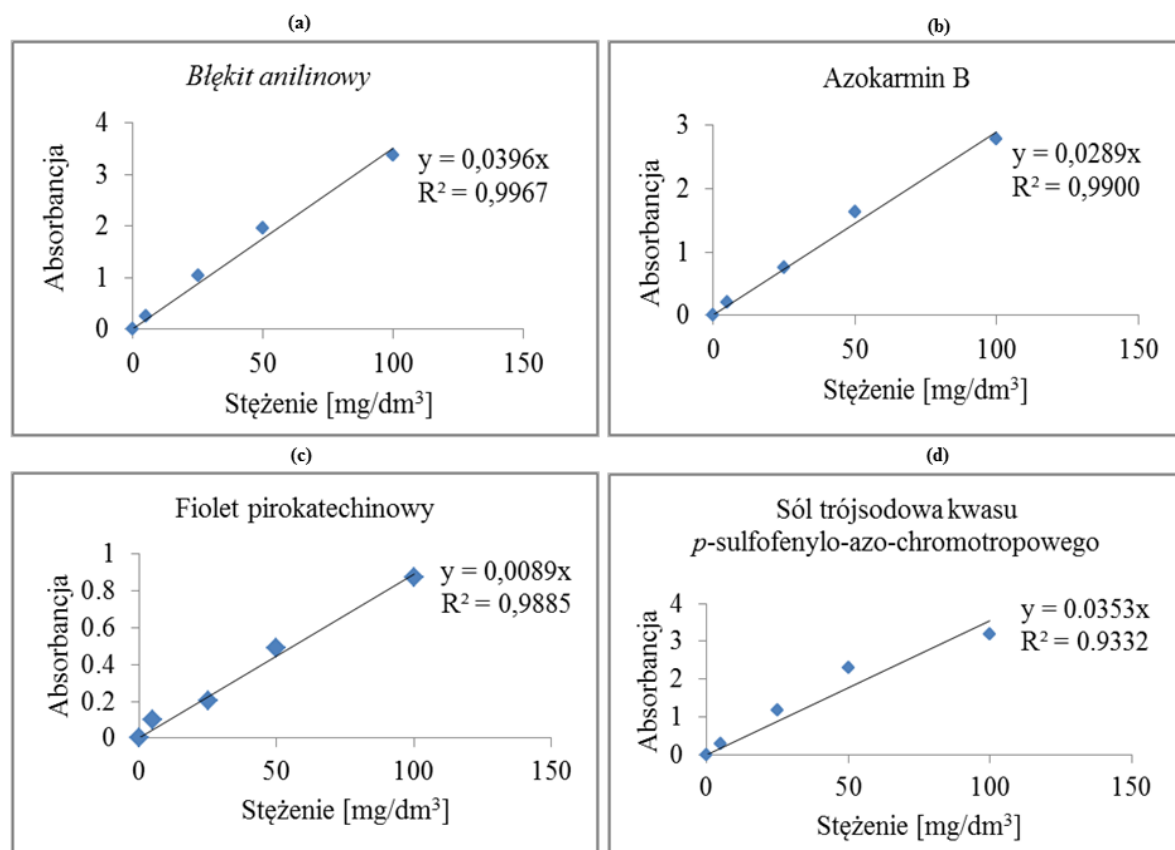
Przykładowe widma absorpcyjne barwników przedstawiono na rysunku 4 wraz z położeniem maksimum pasma absorpcyjnego ($\lambda_{\max}$). Na podstawie zarejestrowanych widm UV-Vis roztworów barwników (50 mg/dm³) wyznaczono wartość absorbancji w maksimum oraz długości fal przy jakich to maksimum występuje $\lambda_{\max}$.



Rysunek 4. Widma absorpcyjne badanych barwników wraz z zaznaczonym $\lambda_{\max}$ a) błękit anilinowy b) azokarmin B c) fiolet pirokatechinowy d) sól trójsodowa kwasu p-sulfonylo-azo-chromotropowego (stężenia barwników 50 mg/dm³)

Źródło: Opracowanie własne

Dodatkowo sporządzono roztwory barwników o stężeniach w zakresie 0-100 mg/dm³ i również zmierzono ich widma absorpcyjne. Sprawdzone, że dla wszystkich analizowanych barwników zależność absorbancji od stężenia barwników w analizowanych roztworach miała charakter liniowy, zgodnie z prawem Lamberta-Beera. Krzywe wzorcowe dla analizowanych roztworów barwników pokazano na rysunku 5.

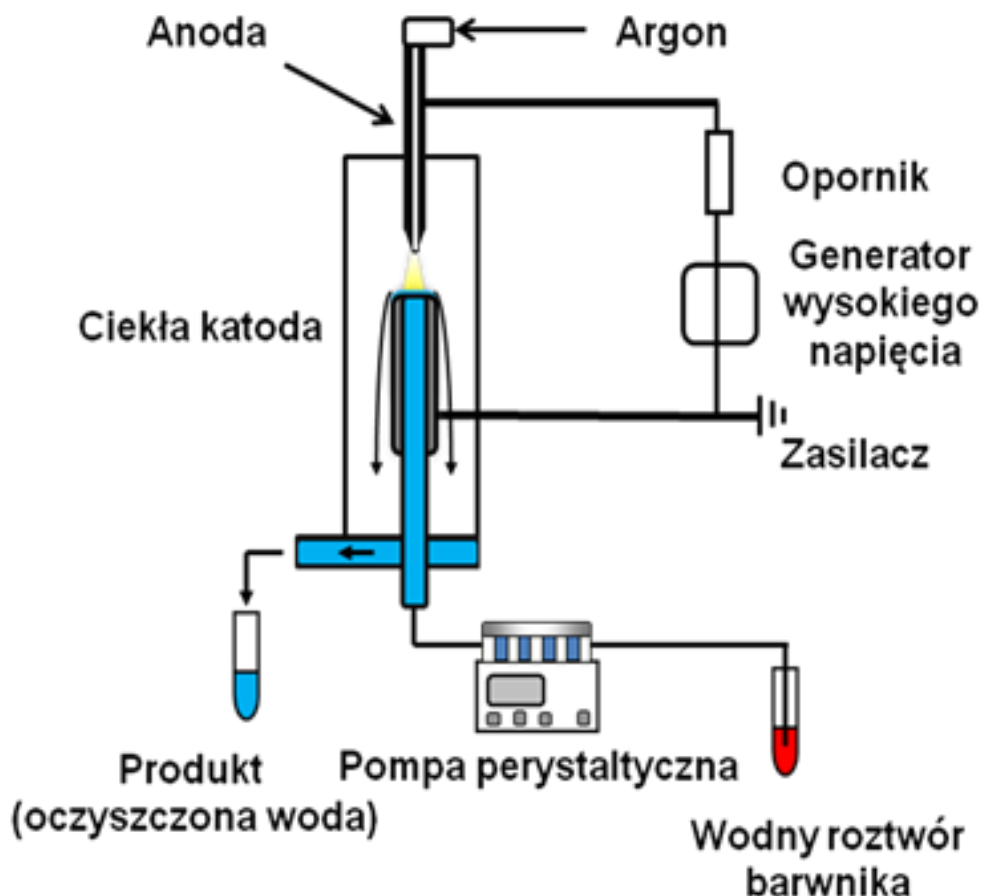


Rysunek 5. Krzywe wzorcowe dla badanych barwników a) błękit anilinowy b) azokarmin B c) fiolet pirokatechinowy d) sól trójsodowa kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego

Źródło: Opracowanie własne

2.2. Reaktor plazmowy

Wodne roztwory barwników organicznych wprowadzono do specjalnie zaprojektowanego i zbudowanego reaktora plazmowego (rysunek 6), który składał się z odpowiednio usytuowanych dwóch elektrod: anody, którą stanowiła stalowa kapilara (średnia wewnętrzna 500 μm) przez którą przepływał gaz plazmotwórczy (Ar) oraz katody, będącej przepływającym roztworem elektrolitu (roztwór wodny barwnika, zakwaszony HCl). Układ wyładowczy znajdował się w osłonie wykonanej ze szkła Pyrex i pracował w atmosferze otaczającego powietrza. Obie elektrody znajdowały się w odległości 5 mm względem siebie. Wyładowania pomiędzy dwoma elektrodami inicjowano przepuszczając przez stalową kapilarę Ar o określonym natężeniu przepływu oraz przykładając do obu elektrod wysokie napięcie prądu stałego. Do tego celu użyto wysokonapięciowy (HV) generator prądu stałego (dc) (Dora, Wrocław) o maksymalnej mocy 200 W.



Rysunek 6. Schemat nowoczesnego reaktora wykorzystującego APGD do oczyszczania wody z różnego rodzaju barwników organicznych

Źródło: Opracowanie własne

Przyłożenie stałego napięcia rzędu 1050 V i przepływ Ar (99.996%, Messer, Polska), o natężeniu w zakresie od 30 do 300 cm³/min, powodowało, że w reaktorze plazmowym powstawało wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD). Szybkość przepływu roztworów ciekłej katody zawierających barwniki (1.5-3.2 cm³/min) regulowano stosując pompę perystaltyczną (LabCraft, Francja). Natężenie prądu wyładowania wynosiło 30 mA i było stabilizowane przy użyciu opornika balastowego (10 kΩ, Tyco Electronics, USA). Moc wyładowania określono na 30 W. W Tabeli 2 przedstawiono warunki pracy reaktora plazmowego APGD.

Wyciek z reaktora, zawierający powstałe produkty rozkładu barwników, zbierano i analizowano metodą spektrofotometryczną w zakresie UV-VIS.

Tabela 2. Warunki eksperymentalne pracy APGD generowanego w kontakcie z przepływającą ciekłą katodą

Anoda	Struga Ar o średnicy 500 μm
Katoda	Zakwaszony, wodny roztwór barwnika
Natężenie przepływu Ar [cm^3/min]	30-300
Napięcie przyłożone do elektrod [V]	1050
Odległość pomiędzy elektrodami [mm]	5
Przepływ roztworu ciekłej katody [cm^3/min]	1,5-3,2
Natężenie prądu [mA]	30
Moc wyładowania [W]	~ 30

Źródło: Opracowanie własne

2.3. Określenie wpływu natężenia przepływu Ar oraz roztworu ciekłej katody na wydajność rozkładu barwników organicznych

Dla czterech barwników rozpuszczalnych w wodzie, tj. błękitu anilinowego, azokarminu B, fioletu pirokatechinowego oraz kwasu p-sulfenilo-azochromotropowego, zbadano wpływ natężenia przepływu Ar, tworzącego strugę gazową, oraz przepływu roztworu ciekłej katody na efektywność ich rozkładu. Stężenie barwników w roztworach wynosiło 50 i 100 mg/dm^3 . Roztwory te zasilaly układ wyładowczy. Pomiary wykonano zmieniając w czasie tylko jeden parametr. Natężenie przepływu próbki zmieniano w zakresie od 1.5 do 3.0 cm^3/min , natomiast natężenie przepływu Ar w przedziale od 120 do 210 cm^3/min . W danych warunkach doświadczalnych zbierano wycieki z reaktora (roztwór trawiony przez APGD) i mierzono ich widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS. Na podstawie tych widm określono efektywność rozkładu badanych barwników organicznych (zgodnie ze wzorem 12).

2.4. Badanie skuteczności wyładowania jarzeniowego na rozkład barwników organicznych

W celu wyznaczenia skuteczności rozkładu barwników organicznych w układzie APGD, zarejestrowano widma absorpcyjne ich wodnych roztworów barwników przed oraz po przejściu przez reaktor plazmowy. Widma rejestrowano przy pomocy jednowiązkowego spektrofotometru światłowodowego OceanOptics USB 4000 UV-VIS. Warunki pomiarów zostały zoptymalizowane i wynosiły odpowiednio: natężenie przepływu Ar: 150 cm^3/min ,

natężenie przepływu roztworu wprowadzanego do układu plazmowego: 1,5 cm³/min. Stężenie każdego z analizowanych barwników w analizowanych roztworach wodnym wynosiło odpowiednio 50 mg/dm³ i 100 mg/dm³.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Określenie wpływu natężenia przepływu gazu plazmotwórczego oraz cieczy na wydajność rozkładu barwników organicznych

Stopień odbarwienia (dekoloryzacji) substancji barwnych (D) w roztworach trawionych przez wyładowanie obliczano na podstawie wyrażenia (12). Stężenia barwników w zbieranym wycieku (po przejściu roztworów przez reaktor plazmowy) oznaczano spektrofotometrycznie, korzystając z odpowiednich krzywych wzorcowych.

$$D=(1-C_t/C_0)\times 100\% \quad (12)$$

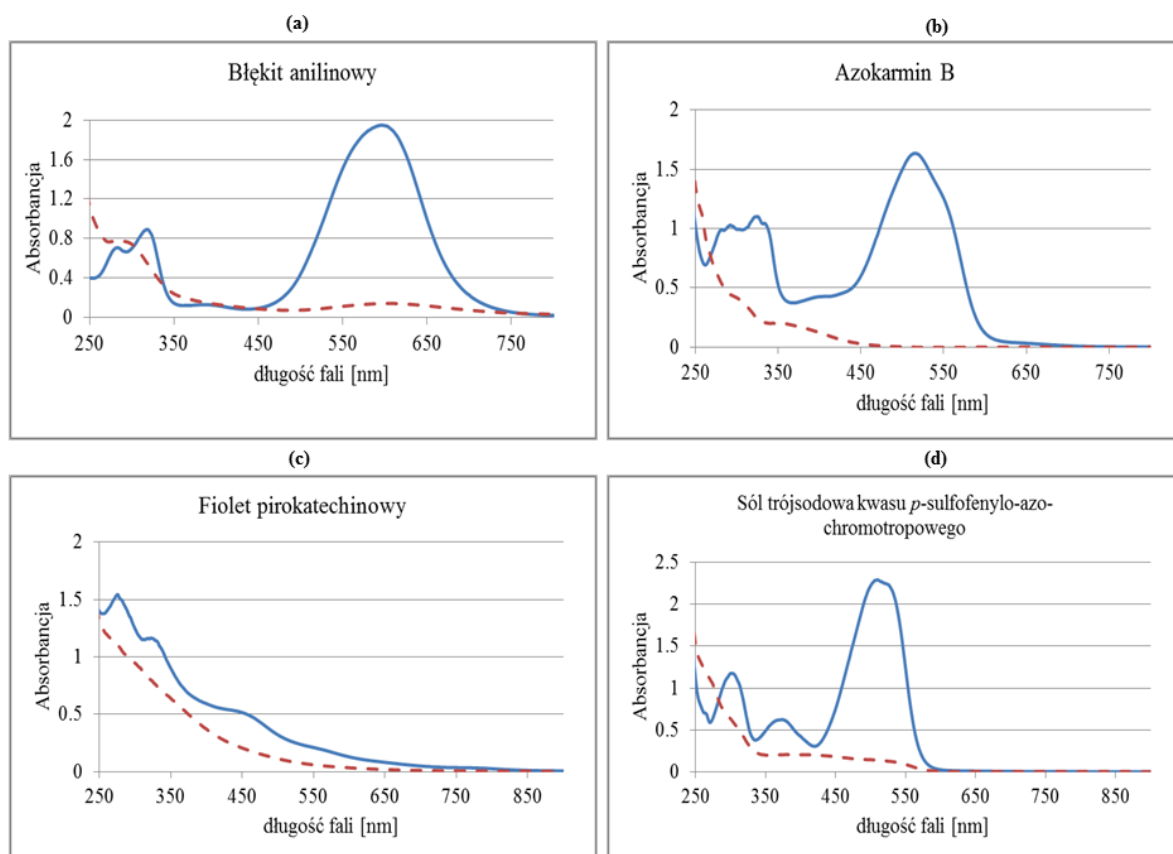
gdzie:

C_0 – początkowe stężenie barwnika w roztworze,

C_t – stężenie barwnika w wycieku (po przejściu roztworu przez reaktor plazmowy).

Zarejestrowane widma absorpcyjne roztworów barwników trawionych przez APGD pokazano na rysunku 7. Dodatkowo zamieszczono widma absorpcyjne roztworów wodnych tych barwników przed wprowadzeniem do reaktora plazmowego. Różnice w morfologii widm absorpcyjnych zarejestrowane dla roztworów trawionych przez APGD świadczą o tym, że następuje skuteczny rozkład barwników organicznych.

W Tabeli 3 przedstawiono wartości stopni odbarwienia D dla każdego z analizowanych barwników w zależności od natężenia przepływu Ar w strudze gazowej oraz natężenia przepływu roztworów tych barwników do układu plazmowego. Analizowano tutaj barwniki o stężeniu 50 mg/dm³. W przypadku natężenia przepływu Ar zasilającego strugę gazową zaobserwowano wzrost stopnia rozkładu wraz ze zwiększającym się natężeniem przepływu gazu do ok. 150 cm³/min, najprawdopodobniej ze względu na korzystny wzrost stężenia reaktywnych cząstek, np. rodników OH w wyładowaniu. Dalsze zwiększanie natężenia przepływu Ar skutkowało obniżeniem stopnia rozkładu, co wskazuje na to, zbyt duże natężenie przepływu gazu ogranicza kontakt roztworu z wyładowaniem. Dla wszystkich barwników najwyższy stopień rozkładu uzyskano przy natężeniu przepływu Ar równym 150 cm³/min.



Rysunek 7. Porównanie widm absorpcyjnych roztworów barwników: a) błękit anilinowy b) azokarmin B c) fiolet pirokatechinowy d) sól trójsodowa kwasu p-sulfonofenylo-azochromotropowego przed (roztwór pierwotny – linia ciągła) jak i po trawieniu plazmowym (linia kreskowana). Stężenie barwnika wynosiło 50 mg/dm^3

Źródło: Opracowanie własne

Badając wpływ natężenia przepływu roztworów wprowadzanych do reaktora plazmowego na wydajność rozkładu barwników stwierdzono, że wraz ze wzrostem tego natężenia przepływu maleje efektywność rozkładu badanych barwników. Prawdopodobnie jest to związane z krótszym czasem kontaktu wyładowania z roztworem i mniejszą skutecznością oddziaływania na niego reaktywnych cząstek. Dla wszystkich roztworów analizowanych barwników najskuteczniejsze odbarwienie uzyskano w przypadku najniższego natężenia przepływu roztworu, tj. $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Podobne wyniki uzyskano dla roztworów barwników o stężeniu 100 mg/dm^3 .

Tabela 3. Zależność stopnia dekoloryzacji od parametrów procesu. SPADNS - sól trójsodową p-sulfonylo-azo-chromotropowego (stężenie barwnika 50 mg/dm³)

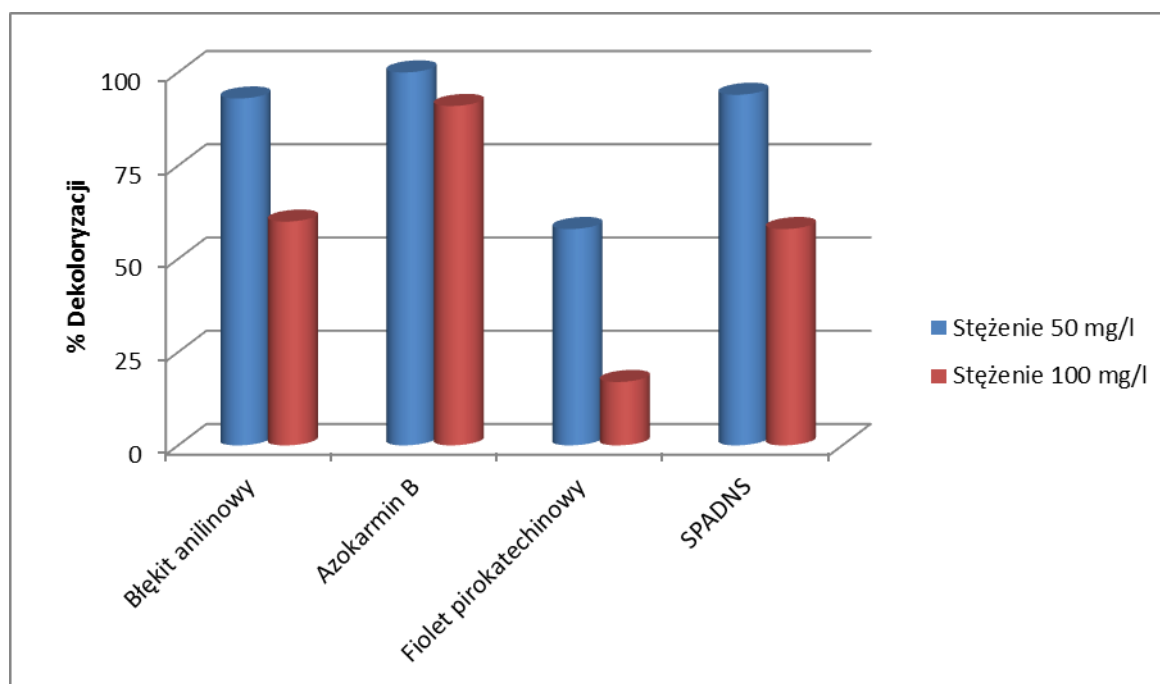
Nazwa barwnika	Stopień odbarwienia D [%]							
	Natężenie przepływu roztworu [cm ³ /min]				Natężenie przepływu Ar [cm ³ /min]			
	1,5	1,8	2,1	3,0	120	150	180	210
błękit anilinowy	93	91	46	27	53	92	82	84
azokarmin B	99	69	67	42	62	98	65	58
fiolet pirokatechinowy	52	28	35	13	23	54	35	22
SPADNS	94	47	28	22	23	96	19	27

Źródło: Opracowanie własne

3.2. Badanie skuteczności wyładowania jarzeniowego na rozkład barwników organicznych

Na rysunku 8 przedstawiono wartości stopnia odbarwienia (D) analizowanych barwników (o stężeniach 50 i 100 mg/dm³) wyznaczone dla optymalnych warunków pracy reaktora plazmowego, tj. natężenia przepływu Ar 150 cm³/min i natężenia przepływu roztworu 1,5 cm³/min. Dla roztworów barwników o stężeniu 50 mg/dm³ można zaobserwować, że całkowite odbarwienie nastąpiło w przypadku roztworu azokarminu B, co wskazuje, że barwnik ten został rozłożony do prostszych związków. Podobnie wysokie wartości rozkładu uzyskano dla soli trójsodowej kwasu-p-sulfonylo-azo-chromotropowego (ok. 94%) oraz błękitu anilinowego (93%), co również świadczy o wysokiej wydajności stosowanej metody plazmowej. Najniższą skuteczność odbarwienia uzyskano dla fioletu pirokatechinowego (54%). W przypadku roztworów barwników o stężeniu 100 mg/dm³ wartości odbarwienia były niższe i wynosiły one odpowiednio: 60%, 91%, 17% i 58% dla błękitu anilinowego, azokarminu B, fioletu pirokatechinowego i soli trójsodowej kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego. Przedstawione wyniki wskazują, że APGD może być z powodzeniem stosowane do oczyszczania roztworów wodnych (próbek wody) z barwników organicznych. Odbarwianie roztworów jest konsekwencją reakcji barwników z generowanymi podczas wyładowania rodnikami hydroksylowymi OH [27]. Ugrupowanie –N=N–

(w barwnikach azowych) oraz wiązanie C–S ze względu na wysoką reaktywność wykazują duże powinowactwo do rodników $\text{OH}^\cdot$ i mogą ulec rozpadowi. Oprócz tego może dojść do „otwarcia” pierścienia aromatycznego. Powstające związki mogą dalej reagować z rodnikami $\text{OH}^\cdot$, tworząc ostatecznie proste związki nieorganiczne w rodzaju H_2O i CO_2 . W procesach oczyszczania wód może także uczestniczyć silny utleniacz jakim jest H_2O_2 . Jego początkowe stężenie w roztworze trawionym przez plazmę określono na $25\text{--}60\text{ mg/dm}^3$ [27, 30–31].



Rysunek 8. Procent rozkładu poszczególnych barwników po przejściu przez reaktor plazmowy w stosunku do ich pierwotnych ilości. SPADNS - sól trójsodową kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego. Początkowe stężenie barwnika wynosiło 50 i 100 mg/dm^3

Źródło: Opracowanie własne

Podobne wyniki uzyskali także Magureanu i wsp. [32] oraz Luis i wsp. [33], którzy analizowali rozkład błękitu metylenowego za pomocą wyładowań elektrycznych w układzie porcjowym. Dla tej substancji barwnej po 5 minutach oddziaływania plazmy, rozkład barwnika określono na 67%, a po 20 minutach na 93% [32]. Podobną skuteczność rozkładu innych barwników zaobserwowali także Chen i wsp. [28], Peng i wsp. [29], a także Shen i wsp. [31]. Dodatkowo wykazali oni, że stosowane przez nich układy plazmowe pozwalają na wydajny rozkład związków barwnych w roztworach.

Podsumowując, wykonane przez nas badania wykazują, że analizowane barwniki ulegają skutecznemu rozkładowi w opisanym reaktorze plazmowym. Opracowany układ działał w systemie przepływowym, bez zawracania roztworów.

4. Wnioski

W pracy przedstawiono niekonwencjonalną metodę plazmowego oczyszczania roztworu wodnego zawierającego barwniki organiczne. Metoda ta może mieć potencjalne zastosowanie w inżynierii środowiska w aspekcie oczyszczania wody z toksycznych i trudno degradowalnych związków organicznych. Określono optymalne warunki pracy oryginalnego reaktora plazmowego. Skuteczność pracy tego reaktora plazmowego do rozkładu barwników organicznych określono na przykładzie roztworów wodnych błękitu anilinowego, azokarminu B, fioletu pirokatechinowego oraz soli trójsodowej kwasu p-sulfonylo-azochromotropowego. Określono stopień rozkładu tych barwników w optymalnych warunkach pracy układu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski szczegółowe:

1. Wyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z ciekłą katodą może być stosowane do oczyszczania wód skażonych substancjami organicznymi, w tym związkami barwnymi,
2. Na wydajność procesu degradacji barwnika ma wpływ struktura chemiczna barwnika oraz ich stężenie w roztworze.
3. Zaproponowana plazmowa metoda rozkładu barwników w roztworach wodnych jest prosta i tania. Pozwala na bezpośrednie oczyszczanie próbek z zanieczyszczeń organicznych w układzie przepływowym z dość dużą wydajnością (np. dla roztworów barwników o stężeniu 50 mg/dm³ stopień odbarwienia był w zakresie 54%-100%).

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

1. Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej: *Diagnoza aktualnego stanu gospodarki wodnej, Załącznik 1 Do Polityki wodnej państwa 2030 (z uwzględnieniem etapu 2016)*. 2010 r.
2. Ociepa E.: *Ocena zanieczyszczeń ścieków deszczowych trafiających do systemów kanalizacyjnych*. Inżynieria i ochrona środowiska 2011, 14, 357-364.
3. Iciek J., Ziemiński K., Zawadzka A., Kowalska M: *Alternatywne metody pozyskiwania energii z węgla brunatnego*. Górnictwo i Geoinżynieria 2009, 33, 151-157.
4. Anielak A. M.: *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002.

5. Bartkiewicz B., Umiejewska K.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
6. Mazur R.: *Oczyszczanie wybranych zanieczyszczeń wód przy zastosowaniu nowych kryteriów ekotoksyczności*. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007.
7. Perkowski J., Szatkowska-Nicze M., Blus K., Wroński P.: *Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego do rozkładu barwników w roztworach wodnych*. Prace Instytutu Elektrotechniki 2012, 255, 93-108.
8. Kamieńska A., Jędrzejczak M., Wojciechowski K.: *Dekoloryzacja roztworów barwników metalokompleksowych z zastosowaniem biomasy osadu czynnego*. Eco-dok 2012, 3, 255-262.
9. Mastalerz P.: *Chemia organiczna*. Wyd. Chemiczne, Wrocław 2000.
10. Stiepanow B.I.: *Podstawy chemii technologii barwników organicznych*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
11. Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Ramesh S. T.: *Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review*. Environmental Science and Pollution Research 2013, 20, 2099-2131.
12. Dąbek L., Świątkowski A.: *Zastosowanie ozonu do regeneracji zużytych węgli aktywnych nasyconymi substancjami organicznymi*. Referat konferencyjny VI konferencji Naukowo-Technicznej „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Kazimierz Dolny, 2008, 229-310.
13. Dąbek L., Ozimina E.: *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 2009, 41, 369-376.
14. Nawrocki J.: *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*. Ochrona Środowiska 1999, 3, 31-36.
15. Duarte F., Madeira L.M.: *Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ZSM-5 Zeolite*. Separation Science and Technology 2010, 45, 1512-1520.
16. Barbusiński K., Majewski J.: *Discoloration of Azo Dye Red 18 by Fenton reagent in presence of Iron Powder*. Polish Journal of Environmental Studies 2003, 12, 151-155.
17. Xuea V., Hannab K., Denga N.: *Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide*. Journal of Hazardous Materials 2009, 166, 407-414.

18. Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A.: *Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution*. Water Research 1998, 32, 2607–2614.
19. Krzysztozek A., Bogacki J., Naumczyk J.: *Badania nad usuwaniem metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów w procesie Fentona oraz zastosowanie jego modyfikacji*. Scientific Review-Engineering and Environmental Sciences 2011, 51, 36.
20. Hameed B. H., Lee T. W.: *Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process*. Journal of Hazardous Materials 2009, 164, 468–472.
21. Fridman A.: *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, New York 2008.
22. Stryczewska H.D.: *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2009.
23. Mezei P., Cserfalvi T.: *Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric pressure glow discharge*. European Physical Journal - Applied Physics 2007, 40, 89.
24. Gręda K., Jamróz P., Pohl P.: *Wyladowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowe źródło wzbudzenia w optycznej spektroskopii emisyjnej*. Przemysł Chemiczny 2012, 91, 1000-1008.
25. Jamróz P., Żyrnicki W.: *Spectroscopic characterization of miniaturized atmospheric-pressure dc glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode*. Plasma Chemistry and Plasma Processing 2011, **31**, 681.
26. Bruggeman P., Leys C.: *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. Journal of Physics D: Applied Physics 2009, 42, 053001.
27. Jamróz P., Gręda K., Pohl P., Żyrnicki W.: *Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: Production of active species and application in wastewater purification processes*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014, 34, 25-37.
28. Chen G., Chen S., Zhou M., Feng W., Gu W., Yang S: *The preliminary discharging characterization of a novel APGD plume and its application in organic contaminant degradation*. Plasma Sources Science and Technology 2006, 15, 603–608.
29. Peng J. W., Lee S.: *Atmospheric pressure plasma degradation of Azo dyes in water: pH and structural effects*. Plasma Chemistry and Plasma Processing 2013, 66, 1063-1072.
30. Jamroz P., Greda K., Pohl P., *Direct current atmospheric pressure microdischarge generated between a miniature flow helium microjet and a flowing liquid cathode*, Plasma Processes and Polymers 2014, 11, 755-762.

31. Shen Y., Lei L., Zhang X., Ding J.: *Degradation of acid orange 7 dye in two hybrid plasma discharge reactor*. Plasma Science and Technology 2014, 16, 1020-1031.
32. Magureanu M., Mandache N. B., Parvulescu V. I.: *Degradation of organic dyes in water by electrical discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2007, 27, 589-598.
33. de Benetoli B.O.L., Cadorin B. M., da S. Postiglione C., de Souza I. G., Debacher N. A.: *Effect of Temperature on Methylene Blue Decolorization in Aqueous Medium in Electrical Discharge Plasma Reactor*. Journal of the Brazilian Chemical Society 2011, 22, 1669-1678.

mgr inż. Dawid Łapiński¹, dr n. tech. Janina Piekutin, mgr inż. Piotr Ofman
Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
email: ¹dawidlap@gmail.com

Zastosowanie zeolitów w inżynierii środowiska

Słowa klucze: *zeolit, klinoptylolit, zanieczyszczenia antropogeniczne, uzdatnianie wody, oczyszczanie ścieków*

Streszczenie: Obecnie poszukuje się materiałów, możliwych do stosowania w nowoczesnych technologiach i różnych gałęziach przemysłu, które w jak najmniejszym stopniu oddziaływałyby na środowisko przyrodnicze oraz na człowieka. Te zadanie doskonale spełniają minerały z grupy glinokrzemianów zwanych potocznie zeolitami. W pracy przedstawiono i scharakteryzowano rodzaje zeolitów występujących naturalnie w przyrodzie oraz opisano zeolity syntetyczne, które są sztucznie tworzone i modyfikowane przez człowieka. Krótko opisano ich zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a następnie skupiono się na ich zastosowaniu w inżynierii środowiska przy procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

1. Wstęp

Wraz z ciągłym rozwojem cywilizacyjnym człowieka zwiększa się jego negatywne oddziaływanie na środowisko przyrodnicze. Zanieczyszczenia antropogeniczne wprowadzane do powietrza, gleby oraz wód powierzchniowych i podziemnych mogą swobodnie migrować i przedostawać się drogą pokarmową do organizmu człowieka. Do głównych zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w wodach powierzchniowych i podziemnych można zaliczyć między innymi związki ropopochodne, BTEX-y, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, substancje powierzchniowo czynne, pestycydy oraz metale ciężkie. Liczne badania nad wymienionymi zanieczyszczeniami oraz opracowywane metody i technologie do ich usuwania świadczą o zrozumieniu wagi problemu, jakie stanowią one dla środowiska przyrodniczego oraz zdrowia człowieka. Coraz częściej w technologii stosuje się naturalne materiały mineralne, do których należą między innymi zeolity. Dzięki ich umiejętności pochłaniania i wydzielania wody pod wpływem temperatury oraz dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i jonowymiennymi możliwe jest ich wykorzystanie w technologii wody i ścieków.

2. Charakterystyka zeolitów

Zeolity to grupa około 50 naturalnych i syntetycznych minerałów znanych już w starożytnych czasach. W 1765 szwedzki mineralog Alex Fredrik Cronstedt wprowadził pojęcie „zeolit”, co w języku greckim oznacza „wrzącym kamieniem” (zein = wrzący, lithos = kamień, skała). Zaobserwował on również zjawisko wydzielania się pęcherzyków powietrza podczas

podgrzewania minerału. Jak podaje Smitha „zeolit jest glinokrzemianem o strukturze szkieletowej, zawierającym wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody, mającymi dużą swobodę ruchu, co umożliwia wymianę jonową i odwracalną dehydratację”. Zdolność do gromadzenia wody w wyniku występowania wiązań dipolowych oddziaływujących pomiędzy polarnymi cząsteczkami wody a strukturą szkieletową minerału jest charakterystyczną cechą zeolitów. Woda ta może być usunięta, w wyniku oddziaływania na minerał temperatury, a następnie zastąpiona przez inną substancję lub ponownie pochłonięta. Na rysunku 1 przedstawiono podstawową strukturę zeolitu. Zeolity wyróżniają się wyjątkowymi cechami fizyczno-chemicznymi a do najważniejszych z nich można zaliczyć między innymi wysoką pojemność adsorpcyjną, zdolność molekularno-sitową, selektywność, pojemność jonowymienną oraz odporność na działanie kwasów. Występuje w nich wiele miejsc aktywnych, a ich rozwinięta powierzchnia dochodzi do 1,5 tysięcy m²/g dlatego stanowią one bardzo dobry materiał do stosowania w procesach wykorzystujących sorpcję oraz wymianę jonową [4,7,12].

Wzór ogólny zeolitów ma postać:

$$M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2/(x+y)}] \times pH_2O \quad (1)$$

gdzie:

M - kationy jednowartościowe Na, Li, K i(lub) dwuwartościowe Ca, Mg, Ba, Sr,

n – ładunek kationu,

n- ładunek kationu ,

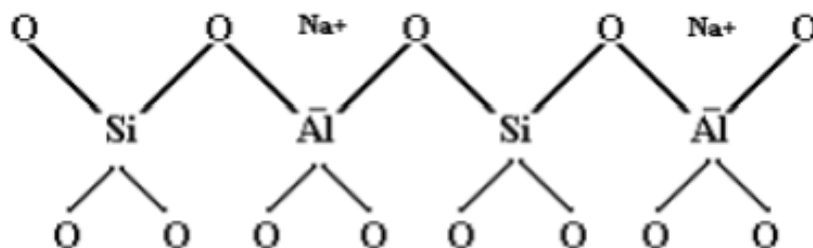
$y/x = 1 \div 6$ - stosunek Si do Al.,

$y/x = 1 \div 4$ - stosunek H₂O do Al.

Usytuowanie kationu w zeolitach może występować na cztery różne sposoby:

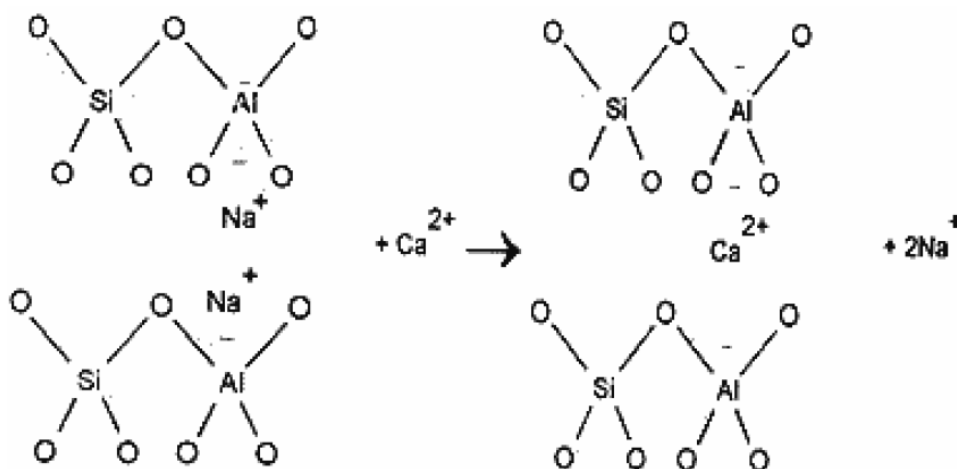
- kation podlega koordynacji wyłącznie przez strukturalne atomy tlenu;
- kation podlega koordynacji przez strukturalne atomy tlenu oraz dwie najbliższe położone, przeciwnie rozmieszczone cząsteczki wody;
- kation jest z jednej strony związany z atomem tlenu a z drugiej z cząsteczkami wody;
- kation jest ze wszystkich stron otoczony cząsteczkami wody.

Schemat wymiany jonowej na zeolicie został przedstawiony na rysunku 2.



Rysunek 32. Struktura zeolitów

Źródło: Anielak 2004



Rysunek 33. Schemat wymiany jonowej na zeolicie

Źródło: Anielak 2004

Jak może zaobserwować z wyżej przedstawionych rysunków wymiana jonowa na zeolitach możliwa jest dzięki ich strukturalnemu ułożeniu tworzącemu przestrzenie w które mogą być absorbowane jony. Dokładna budowa zeolitów zostanie omówiona w dalszej części artykułu.

Obecnie grupa zeolitów naturalnych liczy około 50 minerałów ale tylko około 6 z nich (analcym, mordenit, klinoptylolit, erionit, filipsyt, chabazyt) występuje w złożach na tyle dużych i bogatych, że nadają się do eksploatacji. Wśród nich najpowszechniej występujące i wykorzystywane to:

- klinoptylolit $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- chabazyt $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,
- mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Zeolity, oprócz podziału na naturalne i syntetyczne, może podzielić w zależności od

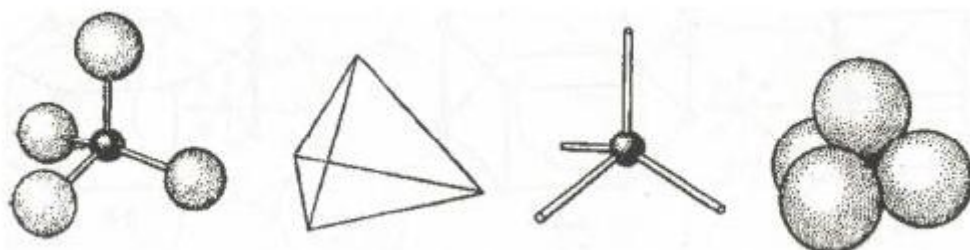
stosunku Si/Al na:

- niskokrzemowe: Si:Al = 1-1,5,
- średniokrzemowe: Si/Al = 2-5,
- wysokokrzemowe: Si/Al=10-100,
- krzemowe sita molekularne- silikality Si/Al>100, SiO₂

Różnice w stosunku Si/Al warunkują właściwości zeolitów jak na przykład zwiększoną kwasoodporność, stabilność w wyższych temperaturach czy stopniem jonowymienności [12,24].

2.1. Struktura zeolitów

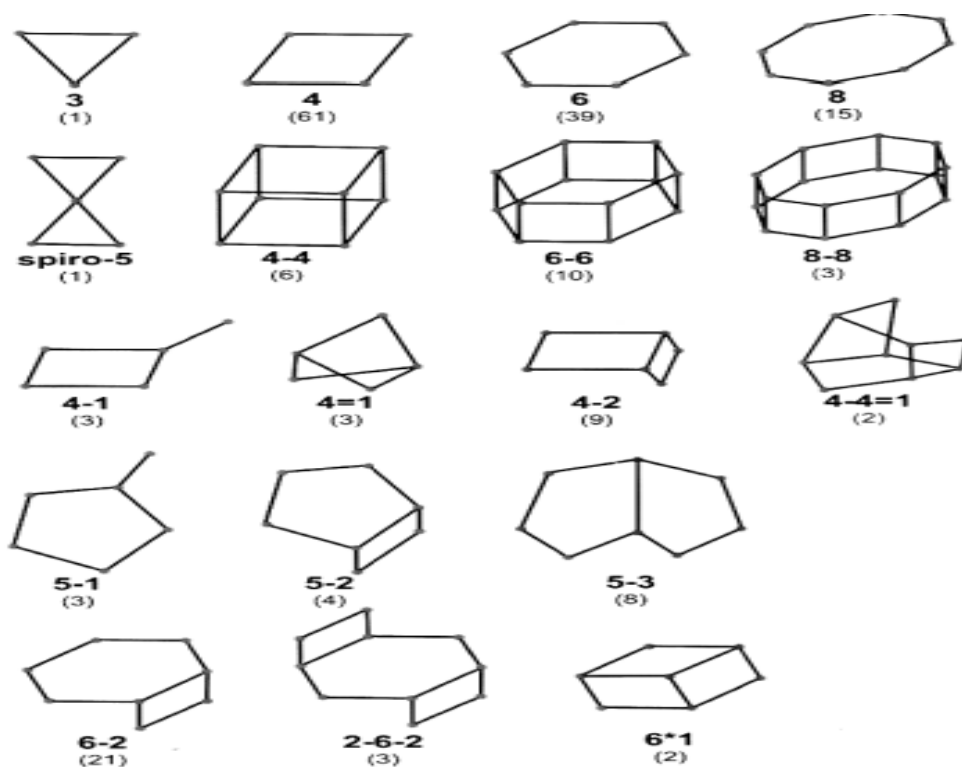
W zeolitach można wyróżnić ich podstawową jednostkę budulcową zwaną Tetraederem. Tetraedr składa się z centrum które stanowi odpowiednio atom krzemu bądź glinu oraz czterech atomów tlenu. Przykładowe budowy tetraedru spotykane w literaturze przedstawiona na rysunku 3.



Rysunek 34. Przykładowe budowy tetraedru

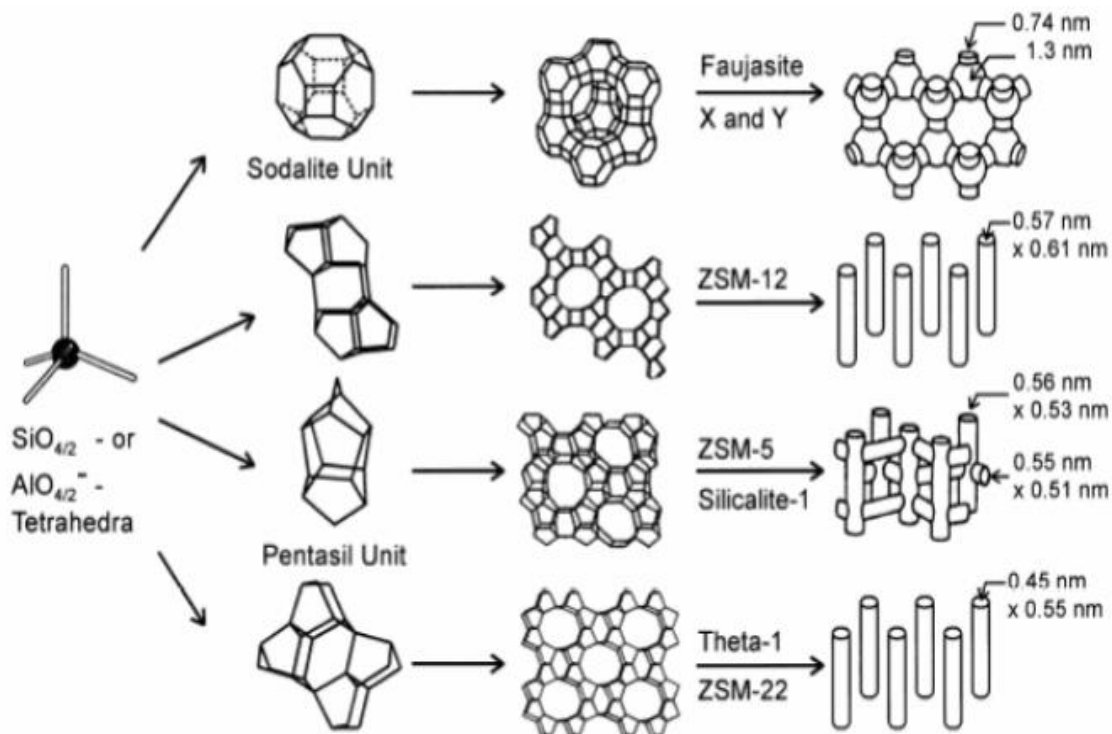
Źródło: Karetina I. 2001

Z powyższego rysunku można zaobserwować iż pojedynczy tetraedr składa się z centralnego atomu i czterech połączeń z innymi atomami. Atom centralny tworzy atom glinu lub krzemu a cztery wiązania są przyłączone do atomu tlenu. Pojedyncze tetraedry mogą łączyć się ze sobą poprzez wspólny atom tlenu tworząc sekwencyjną strukturę zeolitu z naturalnymi wnękami. Połączone ze sobą tetraedry tworzą poliery. Są to drugorzędowe jednostki budowy (SBU). Istnieje szereg możliwych połączeń tetraedr tworzących strukturę zeolitów dlatego wyróżnia się kilka typów SBU, rysunek 4.



Rysunek 35. Poliery w strukturach zeolitów

Źródło: Baerlocher Ch. 2001



Rysunek 36. Przykładowe struktury przestrzenne zeolitów

Źródło: Földesová 1999

Jak widać na rysunku 4 i 5 struktury przestrzenne zeolitów mogą przybierać różne formy. Dzięki odpowiedniej modyfikacji struktur można uzyskiwać zeolity o polepszonych parametrach sorpcyjnych oraz przystosować je do absorbowania poszczególnych, wybranych pierwiastków [4,7,16].

2.2. Zeolity naturalne

Zeolity naturalne są zróżnicowane pod względem budowy strukturalnej oraz właściwości fizyczno-chemicznych. Najpowszechniej stosowane w przemyśle i ochronie środowiska to: mordenit, klinoptylolit, chabazyt oraz analcym (tabela 1).

Tabela 14. Właściwości najczęściej stosowanych zeolitów naturalnych

Zeolit	Skład komórki elementarnej	Porowatość [%]	Zdolność wymienna [mval/g]
Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2,29
Klinoptylolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	2,54
Chabazyt	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	47	3,81
Analcym	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	4,54

Źródło: Opracowanie własne

Zgodnie z tabelą 1 zeolity w zależności od porowatości i składu chemicznego zmienia się zdolność wymiany jonów. Zeolity naturalne powstają głównie jako utwory hydrotermalne które występują najczęściej w szczelinach i pustych przestrzeniach wśród skał wylewnych lub jako produkty przeobrażenia skał i skałenoidów. W naturalnych warunkach proces tworzenia zeolitów z popiołów wulkanicznych, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, trwa kilka tysięcy lat. Zeolity naturalne są minerałami bezbarwnymi lub posiadającym barwę białą, żółtą, czerwoną, różową bądź zieloną (rysunek 6 i 7) [2,4].



Rysunek 37 i 7. Przykłady naturalnych zeolitów. Analcym i Chabazyt

Źródło: <http://www.redcrystal.pl>

Z powyższych rysunków i tabeli 1 może zauważyć że pomimo wspólnej grupy $[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \times \text{H}_2\text{O}$ zeolity naturalne zmieniają barwę oraz częściowo modyfikują strukturę w zależności od pierwiastka który przyłącza się do grupy glinokrzemianowej

2.3. Zeolity syntetyczne

Są to zeolity modyfikowane lub syntetycznie stworzone przez człowieka w celu ich wykorzystania w przemyśle. Jak wspomniano wcześniej czas powstawania naturalnych zeolitów może trwać nawet do kilku tysięcy lat, natomiast synteza zeolitów na przykład z popiołów lotnych zajmuje natomiast od kilka do kilkunastu godzin. Celem modyfikacji zeolitów jest najczęściej zwiększenie ich zdolności jonowymiennych oraz zwiększenie pojemności. Zeolity syntetyczne tak samo jak naturalne różnią się między sobą pod względem budowy i właściwości a cechy te są zależne od składu popiołu i warunków prowadzenia procesu. Krystalizacja, czyli powstawanie syntetycznych zeolitów zależy między innymi od temperatury i czasu prowadzonej reakcji oraz od koncentracji stosowanych w procesie zasad. W tabeli 2 przedstawiono kilka przykładów zeolitów syntetycznych [5,9].

Obecnie technologia procesu wytwarzania syntetycznych zeolitów pozwala na uzyskanie i modyfikacje:

- właściwości jonowymiennych,
- różnych właściwości katalitycznych,
- obecność tzw. wody zeolitowej i wysoki stopień hydratacji,
- uzyskanie dużych objętości wolnych przestrzeni oraz niskiej gęstości,

- sorpcji cząsteczek czy jonów,
- stabilności chemicznej i termicznej struktury kryształów,
- występowania komór i kanałów o ściśle określonych wymiarach.

Tabela 15. Przykłady zeolitów syntetycznych

Nazwa	Wzór	JCPDS
NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	39-0219
filipsit	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	30-0902
K-chabzyt	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	12-0194
linde F	$\text{KAlSiO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	25-0619
herszelit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271
gaujazyt	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{8,8} \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$	12-0228
zeolit A	$\text{NaAlSi}_{1,1}\text{O}_{4,2} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$	43-0142
zeolit X	$\text{NaAlSi}_{1,23}\text{O}_{4,46} \cdot 3,07\text{H}_2\text{O}$	39-0218
zeolit Y	$\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46\text{H}_2\text{O}$	38-0239
perlialit	$\text{K}_9\text{NaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	38-0395
analcym	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	19-1180
hydroksy sodalit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271
hydroksy karkrynit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28-1036
kalsylit	KAlSiO_4	33-0988
tobermoryt	$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19-1364

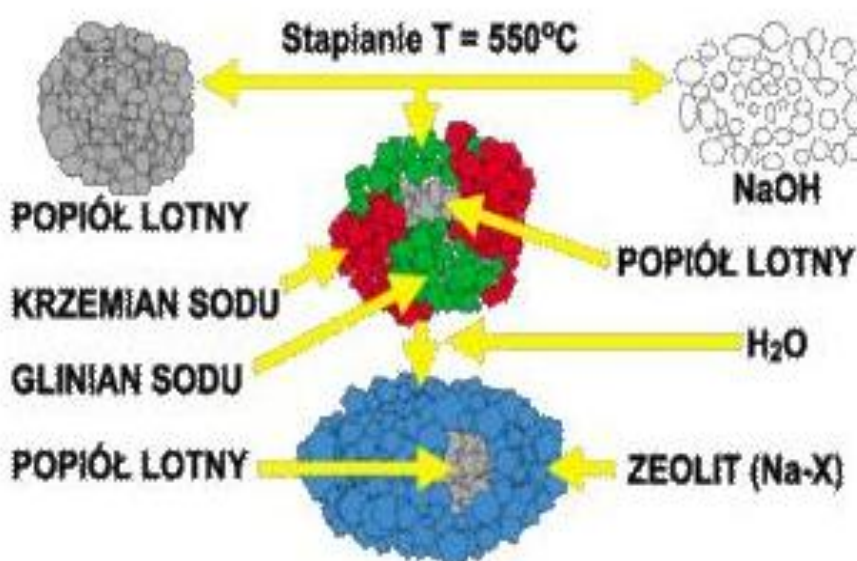
Źródło: Opracowanie własne

Wytwarzanie syntetycznych zeolitów może być prowadzone różnymi metodami w zależności od parametrów jakie chcemy otrzymać w przetworzonym produkcie. Początkowo zmieniano tylko formy anionowe zeolitów tak aby mogły być one stosowane do sorpcji poszczególnych metali [21].

Duży postęp w dziedzinie krystalografii i spektroskopii umożliwił dokładne zbadanie i poznanie budowy naturalnych zeolitów. Obecnie proces syntezy zeolitów może być jedno lub wielostopniowy i przeprowadza się go czterema metodami:

- metoda klasycznej alkaicznej konwersji popiołu lotnego,
- metoda alkaicznej fuzji + klasyczna alkaiczna konwersja popiołu lotnego,
- metoda konwersji suchej lub stopionych soli,
- metoda dwustopniowej syntezy.

Wykorzystując powyższe metody można dokonać syntezy zeolitów z niektórych popiołów lotnych rozwiązując tym samym problem ich utylizacji. Dane literaturowe podają że około 40% wytwarzanych popiołów lotnych nadaje się do całkowitego przekształcenia na syntetyczne zeolity. Popularną metodę syntezy zeolitów z popiołów lotnych przy wykorzystaniu NaOH, KOH i H₂O przedstawiona na rysunku 8. [8,10].



Rysunek 8. Schemat hydrotermicznej syntezy zeolitów Na-X z popiołów lotnych

Źródło: Hollman G. 1999

Po wstępnej obróbce popiołów lotnych, która jest wymagana tylko dla poszczególnych rodzajów popiołów, następuje spalanie w temperaturze 550 stopni Celsjusza w obecności NaOH. Po filtracji, płukaniu wodą i suszeniu otrzymuje się gotowy produkt którym jest syntetyczny zeolit Na-X [13].

3. Zastosowanie zeolitów

Szacuje się na świecie wykorzystuje się około 3,6 megaton rocznie naturalnych zeolitów, głównie w rolnictwie. Do największych producentów zeolitów naturalnych można zaliczyć takie państwa jak Japonia, Niemcy, Kuba, Australia, Nowa Zelandia i Indonezja. Cechą umożliwiającą szerokie wykorzystanie zeolitów naturalnych jest brak toksyczności dla ludzi oraz pozbawienie barwy i zapachu jak i niskie koszty zakupu minerału. Najtańszym zeolitem jest klinoptylolit którego cena waha się od 30 do 50 dolarów za tonę surowca, a najdroższym i są zeolity o jednorodnym uziarnieniu oraz zeolity modyfikowane których cena może dochodzić nawet do 4000 dolarów za tonę surowca. Po opracowaniu metody syntezy zeolitów wzrosła możliwość ich szerszego wykorzystanie w różnych gałęziach przemysłu. Główną gałęzią ich wykorzystania jest wszelaki przemysł chemiczny a także mikroelektronika, optyka, medycyna, budownictwo i rolnictwo. Naturalne zeolity znalazły zastosowanie w środkach piorących i proszkach czyszczących, fluorkowych pastach do zębów oraz niektórych lekach. Zdolność zeolitów do pochłaniania gazów oraz oczyszczania i osuszania powietrza umożliwiła ich wykorzystanie nawet w kosmosie jako filtry w maskach kosmonautów i kabinach statków kosmicznych [11,18].

Możliwe jest także wykorzystanie naturalnych zeolitów w rolnictwie. Minerały te są dodawane do mieszanek nawozowych używanych przez rolników do polepszenia plonów upraw. Potrafią zaabsorbować jony nawozowe w swojej strukturze a następnie, dzięki swojej odporności na kwasy, uwalniać je stopniowo do gleby co zapobiega ich zbyt szybkiemu wymywaniu. Innym wykorzystaniem zeolitów jest stosowanie ich jako wymienników ciepła, w technologii energii odnawialnej przy regulacji temperatury powietrza i/lub podgrzewaniu wody użytkowej, wykorzystując zjawisko absorpcji ciepła z promieniowania słonecznego.

Najnowszym zastosowaniem zeolitów są mikroreaktory, mikromembrany oraz sensory. Szczególną właściwością predestynującą zeolity do wykorzystania w tym obszarze jest ich struktura wewnętrzna oraz zdolność bardzo selektywnej adsorpcji.

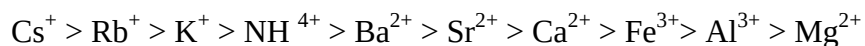
2.4. Zastosowanie zeolitów w inżynierii środowiska

W inżynierii środowiska zeolity naturalne zostały wykorzystane po raz pierwszy w procesie usuwania z wody i ścieków jonów NH_4^+ . Proces ten pomimo upływu lat jest dalej powszechnie używany na skalę przemysłową a do tego celu stosuje się głównie jeden z najtańszych i najczęściej spotykanych zeolitów w przyrodzie a mianowicie klinoptylolit. Jest to naturalny glinokrzemian w którym zawartość krzemionki zawiera się w przedziale 54-67%,

natomiast zawartość tlenku glinu w granicach 14-18%. Stosunek krzemu do glinu waha się od 5 do 6 [20,22].

Występowanie klinoptylolitów może być pochodzenia metamorficznego, wulkanicznego (tufy), czy też osadowego (łolupki). Zawartość czystego klinoptylolitu w skałach osadowych waha się 4-30%. W tufach zawartość minerału jest o wiele większa i mieści się w granicach 60-90%. W składzie klinoptylolitów mogą się znaleźć związki żelaza, tytanu, fosforu i siarki. Charakteryzują się one porowatością pierwotną, która wynika z krystalicznej budowy cząsteczek oraz porowatością wtórną spowodowaną zawartością różnych domieszek. Po termicznej i chemicznej obróbce kwasami zwiększa się pojemność sorpcyjna i jonowymienna oraz porowatość klinoptylolitów [6,14].

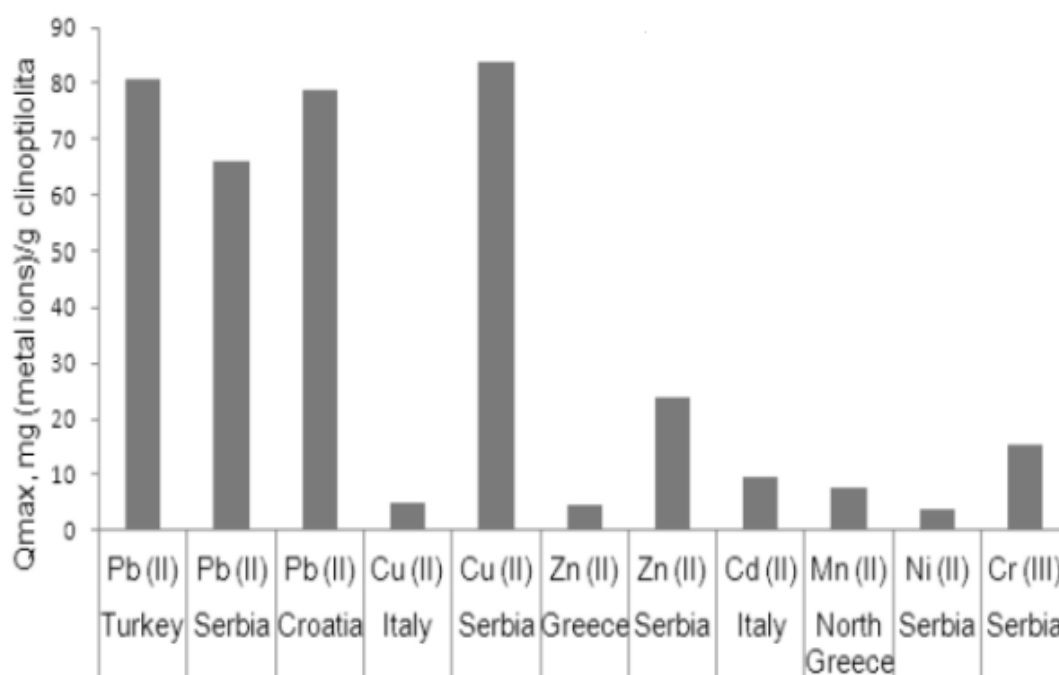
Przykładowy szereg jonowymienny pierwiastków na klinoptylolicie:



Z przedstawionego powyżej szeregu jonowymiennego można zaobserwować że klinoptylolity mają większą zdolność do usuwania jonów jednowartościowych.

Klinoptylolit jest także najczęściej stosowanym zeolitem w procesach usuwania metali ciężkich ze ścieków. Sorbuje on niemal wszystkie metale ciężkie występujących w środowisku wodnym. Szczególnie wysoką efektywność usuwania uzyskuje się w odniesieniu do jonów: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} oraz Mn^{2+} . Stopnie uzyskanych redukcji usunięcia pierwiastków metali ciężkich jest różny dla poszczególnych jonów i zależny od stosowanego zeolitu oraz przeprowadzonych modyfikacji kruszcu. Usuwanie metali ciężkich w dużym stopniu zależy od pH roztworu. Niski odczyn powoduje występowanie metali w postaci jonowej, natomiast w miarę zwiększania się odczynu metale przybierają formy wodorotlenków. Usuwanie związków metali z wody na zeolitach jest łatwiejsze, gdy są one w formie kationowej. Istotną rolę odgrywa również rodzaj zeolitu jaki jest stosowany w złożu mineralnym przeznaczonym do usuwania metali. Możliwe jest zastosowanie zeolitów naturalnych, modyfikowanych lub niemodyfikowanych i zeolitów syntetycznych.

Na rysunku 9 przedstawiono ilość usuwanych metali ciężkich na złożach do których zostały wykorzystane zeolity naturalne wydobywane w różnych miejscach na świecie. Jak widać na załączonym rysunku przy niektórych pierwiastkach istnieje znaczna różnica w skuteczności. Dlatego coraz częściej zeolity podaje się modyfikacji polepszając ich zdolności sorpcyjne. Zwiększenie pojemności sorpcyjnej można uzyskać także przez modyfikację zeolitów solami odpowiednich metali [15,19,22].



Rysunek 9. Usuwanie metali ciężkich na zeolitach naturalnych pochodzących z różnych miejsc

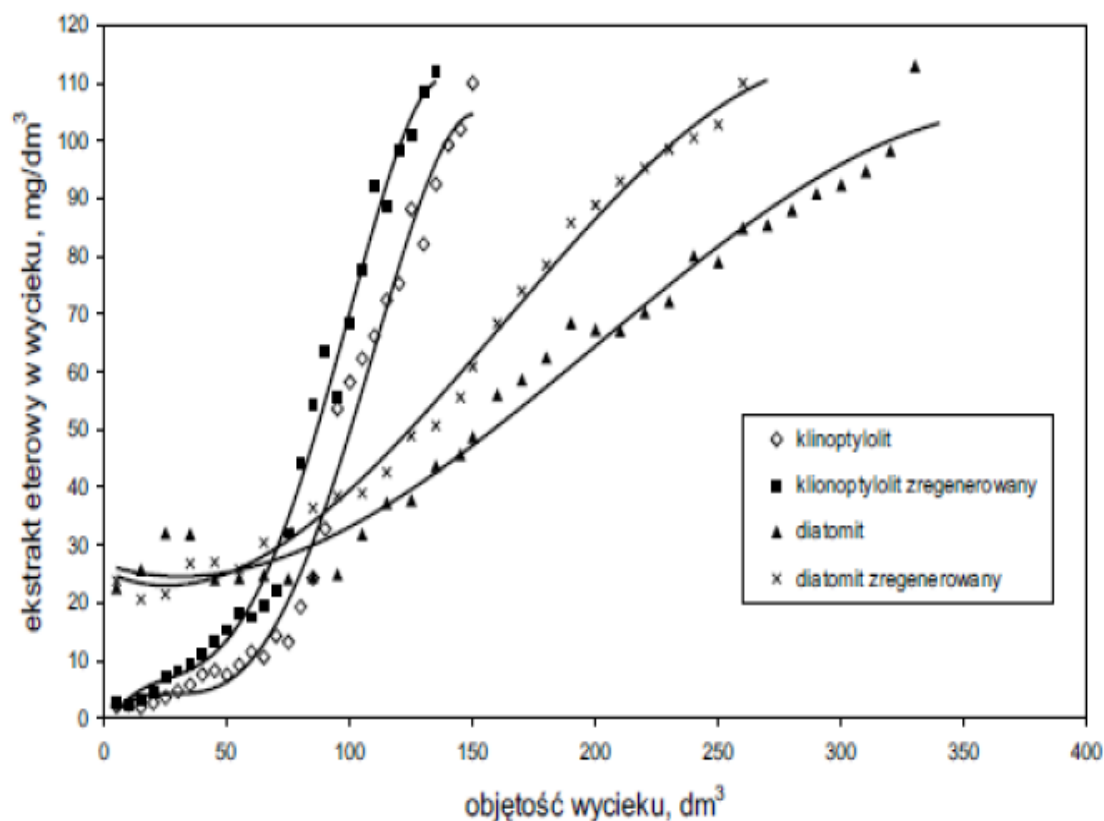
Źródło: Margeta i in. 2013

Zeolity znalazły także zastosowanie przy zanieczyszczeniach związanych z wydobywaniem, przetwarzaniem, transportowaniem i używaniem ropy i produktów z niej pozyskanych. Zostały one umownie nazwane zanieczyszczeniami ropopochodnymi. Ropa zawiera szereg różnorodnych substancji, które ze względu na różnice w ich temperaturach wrzenia mogą być rozdzielane na poszczególne frakcje. Właściwość tę wykorzystuje się w destylacji ropy, polegającej na oddzielaniu od siebie zespołów węglowodorów, które wrą w określonych zakresach temperatur. Wszystkie substancje ropopochodne należą do związków litofilnych, niepolarnych i bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie, tworzących na jej powierzchni cienką warstwę. Do najgroźniejszych zanieczyszczeń ropopochodnych można zaliczyć między innymi BTEX czyli węglowodory benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, WWA, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, polichlorowane bifenyle. Prawie wszystkie wymienione związki wykazują działania kancerogenne i mutagenne na organizmy żywe.

Przy usuwaniu substancji ropopochodnych wykorzystuje się bardzo dobre właściwości sorpcyjne zeolitów. Wykorzystywane są zarówno zeolity naturalne, w postaci najbardziej rozpowszechnionego i stosowanego klinoptylolitu, jak i zeolity syntetyczne np., Na-X. Lepsze wyniki usuwania oleju napędowego dla złóż zawierających zeolity, w porównaniu do piasku

kwarcowego, mogą być związane z zatrzymywaniem oleju nie tylko na ziarnach, ale także pomiędzy nimi na powierzchni styku ziaren [1,3,17].

Obecnie w literaturze światowej można znaleźć badania na skutecznością procesu przy wykorzystaniu różnych mieszanek zeolitów. Takie zestawienie zeolitów naturalnych z syntetycznymi może znacząco zwiększać pojemność sorpcyjną złoża mineralnego. Na rysunku 10 przedstawiono rezultaty badań prac Kaleta i in. w których badano adsorpcje mieszaniny olejowej na złożach z klinoptylolitem i diatomitem.



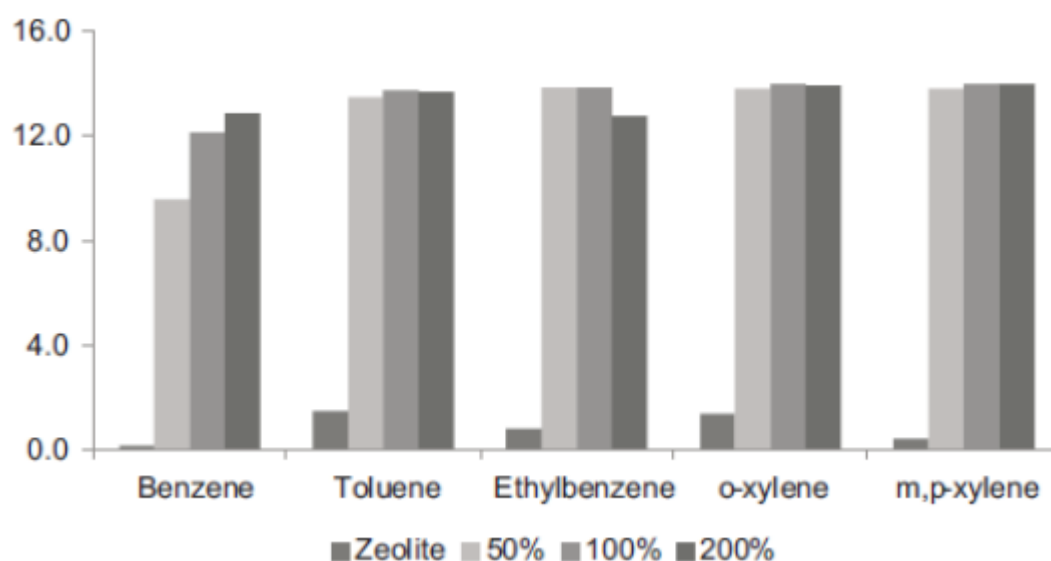
Rysunek 10. Adsorpcja oleju na klinoptylolicie i diatomicie

Źródło: Kaleta J. 2004

Na powyższym rysunku można zauważyć iż lepszą adsorpcję wykazywał klinoptylolit, natomiast większą pojemnością sorpcyjną wykazał diatomit. Regeneracja obydwu tych złóż nie pogorszyła ich właściwości sorpcyjnych. Oprócz procesu adsorpcji na złożach filtracyjnych zachodził proces koalescencji, czyli łączenia się kropelek oleju w większe skupiska. Świadczyły o tym występujące niekiedy jednorazowe, znacznie większe wartości olejów w wycieku. Proces koalescencji w przypadku klinoptylolitu wynosił około 20%.

Niestety nie wszystkie substancje ropopochodne można usunąć przy pomocy naturalnych zeolitów. Przy niektórych zanieczyszczeniach, takich jak na przykład BETX-y, zachodzi konieczność stosowania syntetycznych zeolitów [1,23].

W badaniach prowadzonych przez Vidal i in., zastosowano zeolit syntetyczny dodatkowo modyfikowany środkiem powierzchniowo czynnym HDTMA. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Adsorpcja BTEX-ów na zeolitach syntetycznych

Źródło: Vidal 2012

Jak wynika z rysunku 11 zeolity syntetyczne wykazywały różne stopnie adsorpcji poszczególnych BTEX-ów w zależności od modyfikacji, stopnia dodania, środka powierzchniowo czynnego.

Podsumowując powyższy rozdział można stwierdzić iż zeolity w Inżynierii Środowiska, związku z swoimi dobrymi własnościami sorpcyjnymi, mają głównie zastosowanie jako materiał filtracyjny. Mogą być wykorzystywane do różnego rodzaju procesów technologicznych zarówno przy filtracji wody lub ścieków, zastępując z powodzeniem piasek kwarcowy. Filtry na bazie klinoptylolitowe są stosowane od dawna w celu usuwania zawiesiny, cząstki koloidalne fitoplankton i bakterie.

4. Wnioski

1. Zeolity naturalne i syntetyczne są doskonałym materiałem sorpcyjnym.
2. Posiadają szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

3. W Inżynierii Środowiska zeolity wykorzystywane są głównie w procesach filtracyjnych.
4. Dzięki modyfikacji zeolitów możliwe jest ich polepszenie efektywności danego procesu.
5. Najbardziej powszechnie używanym zeolitem w Inżynierii Środowiska jest klinoptylolit.
6. Do usuwania bardziej złożonych zanieczyszczeń lepiej nadają się zeolity syntetyczne.

Literatura

1. Anielak A. *Właściwości fizykochemiczne klinoptylolitu modyfikowanego ditlenkiem manganu*. Przemysł Chemiczny 2006.
2. Anielak A.M., Majewski A. *Modyfikowane zeolity naturalne w procesie oczyszczania wody powierzchniowej*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 9/2004.
3. Anielak A.M., Wojnicz M. *Wpływ składu wody na proces usuwania manganu na złożu zeolitowym i piaskowym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 6, 2004.
4. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types 5th*. Amsterdam. 2001.
5. Bajda T., Kłapyta Z. *Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants*. Mineralogia Polonica Vol. 37, No 2, 2006.
6. Bektaş N., Kara S. *Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies*. Separation and Purification Technology 39 2004.
7. Ciciszwili G.W., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Flizowa L.D. *Zeolity naturalne*. WNT, Warszawa 1990.
8. Franus W. *Material zeolitowy typu X otrzymany z popiołu lotnego w wyniku syntezy hydrotermalnej i niskotemperaturowej*. Budownictwo i Architektura 7, 2010.
9. Földesová M., Lukáč P., Dillinger P., Balek V., Svetík S. *Thermochemical properties of chemically modified zeolite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 58 1999.
10. Garcia-Sosa I., Solache-Rios M. *Cation exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 250, 2001.
11. Gebremedhin-Haile T., Olgiun M.T., Solache-Rios M. *Removal of Mercury Ions from Mixed Aqueous Metal Solutions by Natural and Modified Zeolitic Minerals*. Water, Air and Soli Pollution 148, 2003.
12. Goto Y., Fukushima Y., Ratu P., Imada Y., Kubota Y., Sugi Y., Ogura M., Matsukata M. *Mesoporous Material from Zeolite*. Journal of Porous Materiale 9, 2002.
13. Hollman G.G., Steenbruggen G., Jansses-Jurkovičová M. *A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash*. Fuel 78 ,1999.

14. Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C. *Removal of mixed heavy metal ions In wastewater by zeolite 4A and residua products from recycled coal fly ash*. Journal of Hazardous Materials B127, 2005.
15. Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigolopoulou H.P. *Iron Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptylolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake*. Journal of Colloid and Interface Science 261, 2003.
16. Inglezakis V.J. *The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems*. Journal of Colloid and Interface Science 281, 2005.
17. Kaleta J., Puskarewicz A. *Określenie zdolności sorpcyjnych wybranych minerałów w odniesieniu do substancji ropopochodnych*. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Gaz, Woda i Technika Sanitarna 9, 2004.
18. Karetina I.V., Shubaeva M.A, Dikaya L.F., Khvoshchev S.S., *Sorption of Lead(II) from Aqueous Solutions by Synthetic Zeolitem*, Russian Journal of Applied Chemistry 74, 2001.
19. Kletskova T., Czerewinski K., Gelbard E., Yip S. *Modeling cation exchange in zeolitic nuclear waste form*. Journal of Computer-Aided Materials Design 6, 1999.
20. Kowal A. L., Świdorska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005.
21. Matis K.A., Zouboulis A.I., Gallios G.P., Erwe T., Blöcher Ch: *Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolitem*. Chemosphere 55, 2004.
22. Otal E., Vilches L.F., Moreno N., Querol X., Vale J. *Fernández-Pereira C.: Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes*. Fuel 84, 2005.
23. anayotova M.I. *Kinetics and thermodynamics of copper ions from wastewater by use of zeolite*. Waste Management 21, 2001.
24. Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M. *Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash*, Chemosphere 62, 2006.

mgr inż. Katarzyna Elżbieta Kozłowska¹
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska
Zakład Budownictwa Wodnego i Hydrauliki
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa
e-mail: ¹kasიალა@gmail.com

Wpływ obiektów małej retencji na warunki wodno-glebowe na terenach nizinnych w Nadleśnictwie Szczytno

Słowa kluczowe: *mała retencja, wody gruntowe, urządzenia hydrotechniczne, siedliska leśne*

Streszczenie: Woda to elementarny czynnik rozwoju zarówno gospodarczego jak i cywilizacyjnego. Obecne sposoby gospodarowania wodą nie należą do najlepszych. Zatem częściej szuka się nowszych i lepszych metod zwiększenia zasobów wodnych, aby zapobiec ich ogólnemu niedoborowi. W tym celu wielką rolę odgrywa tzw. mała retencja.

Tereny leśne cechują się dużą możliwością retencjonowania wód opadowych. Lasy kształtują gospodarkę wodną, gromadząc wody w okresach opadowych i poprawiając zasilanie rzek w okresach suchych, bezopadowych. Poprzez budowę urządzeń hydrotechnicznych, można znacząco podnieść zdolności retencyjne terenów leśnych.

Istotnym elementem wpływającym na rozwój siedlisk jest kształtowanie się gospodarki wodnej zlewni. Na gospodarkę wodną zlewni zwłaszcza leśnej wpływa przebieg i wahania stanów wód gruntowych, a także retencyjne zdolności gleb na danych siedliskach.

Praca przedstawia analizę relacji między stanem wód gruntowych, a rodzajem siedliska leśnego. Objęte analizą zostały również warunki meteorologiczne.

1. Wstęp

Ogólne zasoby wód na Ziemi wynoszą około 35 mln m³. Ale ponad 97 % stanowią wody słone głównie znajdujące się w morzach i oceanach, natomiast wody użyteczne dla ludzi stanowią niespełna 1 %. Woda jest podstawowym czynnikiem rozwoju zarówno gospodarczego jak i cywilizacyjnego. Bez wody życie na Ziemi nie było by możliwe.

Dotychczasowe sposoby gospodarowania wodą nie są najlepsze. Coraz częściej szuka się nowszych metod zwiększenia zasobów wodnych w związku z ich ogólnym niedostatkiem. W tym celu wielką rolę odgrywa tzw. mała retencja. A dokładna analiza i ocena stosunków wodnych pomogą w opracowaniu skutecznych działań w ochronie wód.

Podstawową jednostką przy klasyfikacji siedliska leśnego, obejmujący tereny leśne o podobnych warunkach żyzności i wilgotności gleb, a także odnoszący się do identycznych cech klimatu, ukształtowaniu terenu i budowy geologicznej jest typ siedliskowy lasu.

1.1. Niedobór wody

Niedobór wody stanowi poważną barierę w rozwoju gospodarczym kraju oraz powoduje nieodwracalne zmiany w środowisku naturalnym. Zatem zagadnienia dotyczące zwiększania zasobów wodnych stają się jednymi z ważniejszych we współczesnych czasach. Pomimo dobrze rozwiniętej sieci rzecznej i znacznych ilości terenów mokradłowych zasoby wodne kraju ocenia się na stosunkowo niskie [1]. Zasoby wodne Polski można porównać po przeliczeniu na jednego mieszkańca z zasobami Egiptu. Ilość wody przypadająca na jednego mieszkańca wynosi w Egipcie 3,5 m³/dobę, a w Polsce 4,5 m³/dobę. Dlatego należy oszczędnie gospodarować zasobami wodnymi, zwłaszcza przy częstych zanieczyszczeniach tych wód [2].

Polska to kraj o ubogich zasobach wodnych, przeliczając to na jednego mieszkańca, czy na jednostkę powierzchni. Próbą poradzenia sobie z tym zjawiskiem jest tworzenie programów, które mają zwiększyć tzw. małą retencję wodną. W tworzeniu małej retencji nieodzowne znaczenie ma las, ponieważ może być on swego rodzaju zbiornikiem retencyjnym. Zwłaszcza w okresach suszy zbiorniki retencyjne mają istotne znaczenie, dlatego też w okresach nadmiaru wody dąży się do ulepszania retencyjności gleb dla późniejszego wykorzystania zgromadzonych wód w okresach posusznych [3; 4]. Niskie opady i wysokie parowanie oraz działalność człowieka powodująca osuszanie terenów, czy nieracjonalne korzystanie z zasobów skłaniają Polaków do wprowadzania małej retencji. Dodatkowo mała retencja podnosi nie tylko ilość wód ale także ich jakość, a zwiększanie retencji zlewni może skutecznie obniżyć szkody wywołane powodzią [5].

Zasoby wodne to wody powierzchniowe i wody podziemne. Zasoby wodne kraju wynoszą około 13 % całkowitych zasobów. W granicach administracyjnych Państwa znajduje się 2856 jezior o powierzchni powyżej 10 ha, a także 99 zbiorników retencyjnych stanowiących łącznie ponad 2 mln m³. Zmagazynowana ilość wód podziemnych słodkich wynosi około 6000 mln m³. Niewielka całkowita pojemność zbiorników retencyjnych kraju wynosi 4 mld m³ co stanowi niespełna 6 % ilości średniorocznego odpływu z wielolecia. Nie daje to skutecznej ochrony przed powodzią i suszami. Istotne są również związki między lasami a zasobami wód. Zalesienie górnej części zlewni wpływa na ukształtowanie się reżimu odpływu, a lasy przy zbiornikach wodnych są ważne z punktu widzenia zachowania ich dobrego stanu ekologicznego. Natomiast wszelkie mokradła są zależne w głównej mierze od wód [6]. Zatem w Lasach Państwowych prowadzone są działania na szeroką skalę mające na celu zwiększenie tzw. małej retencji.

1.2. Retencja wodna

Retencję wodną rozumiemy jako zdolność do magazynowania wody a także przetrzymywania jej przez określony czas w środowisku. Również może być rozumiana jako wydłużenie czasu i drogi obiegu wody i zanieczyszczeń, co przyczynia się do poprawy stosunków wodnych, jak również jej oczyszczenia. Jedną z pierwszych definicji jest ta podana przez Ministerstwo Rolnictwa z 1974 roku i mówi: „Mała retencja to zabiegi polegające na budowie i odbudowie prostych urządzeń hamujących bezużyteczny odpływ wód ciekami lub gromadzących wodę opadową w stawach i w lokalnych zagłębieniach terenowych”. Natomiast W. Mioduszeński napisał: „Za małą retencję uznać można wszelkie rodzaje magazynowania wody bez możliwości bieżącej regulacji objętości retencyjnej. Inaczej mówiąc, działania poprawiające bilans wodny zlewni i zwiększające zasoby wodne głównie na skutek zmiany szybkiego spływu powierzchniowego na powolny odpływ gruntowy można zaliczyć do małej retencji” [1].

Istotnym elementem małej retencji jest retencja glebowa. Jest to zdolność zatrzymywania wody w profilu glebowym i jest ona kształtowana przez zabiegi agromelioracyjne i planistyczne, które mają zwiększyć pojemność wodną gleby.

Od połowy lat 90. XX w. realizowane były projekty dotyczące małej retencji w Lasach Państwowych. Powstały więc projekty takie jak „Zwiększanie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych i nizinnych” i „Przeciwdziałanie erozji wodnej na terenach górskich związanej ze spływem wód opadowych”. Projekty te mają na celu zatrzymanie bądź spowolnienie spływu wód powierzchniowych w zasięgu małych zlewni oraz zachowanie i pomoc w rozwoju naturalnego krajobrazu, jak również zwiększenie skuteczności przeciwdziałania erozjom, powodziom czy suszom w lasach górskich [7].

Małą retencję realizuje się poprzez budowę odpowiednich urządzeń hydrotechnicznych oraz przez podejmowanie odpowiednich działań wspomagających zachowanie istniejących torfowisk i naturalnych oczek wodnych, jak i zachowanie drzewostanów oraz cieków wodnych w stanie najbliższym do naturalnego. Lecz zanim zacznie się budowę tych urządzeń ważne by na początku przeprowadzić odpowiednie badania, aby jak najlepiej wykorzystać zdolności retencyjne gleb siedlisk leśnych [8;9].

Zatem od kiedy człowiek zaczął podporządkowywać sobie tereny Polski doprowadził do poważnych zmian nie tylko w wyglądzie krajobrazu, ale również przyczynił się do zmian stosunków wodnych tych obszarów. Dlatego programy realizujące zwiększenie retencji wód są

także szansą na przywrócenie naturalnej równowagi systemów wodnych, która przez wieki zmieniana była przez człowieka.

Zmiany stosunków wodnych gleb i obniżenie zwierciadła wody gruntowej są dotkliwe dla lasów. Mogą prowadzić do wysychania siedlisk wilgotnych i bagiennych, co w konsekwencji doprowadzi do zniknięcia cennych roślin oraz doprowadzi do zmiany składu gatunkowego drzewostanów. Ważnym jest by racjonalnie gospodarować zasobami wodnymi i doprowadzać do zwiększania retencji wodnej. Prowadzona kiedyś polityka państwa nastawiona była na uproduktywnianie nieużytków, co dawało w konsekwencji odwadnianie wielu terenów by zwiększyć produkcję leśną. Obecnie wiadomo jednak, że niewłaściwa regulacja stosunków wodnych małego obszaru leśnego może spowodować ogromne zmiany siedliskowe [8].

Koniecznym warunkiem istnienia lasu jest jej stały przyrost biomasy, która jest proporcjonalna do ilości wytranspirowanej wody. Tak więc istnienie lasu, jego trwałość zależy od odpowiednich stosunków wodnych [10]. Materia organiczna może zwiększyć zdolność zatrzymywania wody w glebie poprzez zwiększenie pola powierzchni lub przez agregację [11]. Przykładowo intensyfikacja rolnictwa może stworzyć ryzyko degradacji gleby, a co za tym idzie doprowadzić do utraty materii organicznej w glebie, degradacji struktury gleby, zmniejszeniu retencji wody i składników odżywczych [12].

Istotną rolę lasu dla ochrony i odnawiania zasobów wodnych jest duża zdolność retencyjna terenów leśnych. Składają się na to wyrównanie wielkości odpływu wody cieków, łagodzenie fal wezbraniowych, a także podnoszenie niżówek [9]. Aby prawidłowo zadbać o rozwój siedlisk w zlewniach leśnych należy właściwie kształtować gospodarkę wodną danej zlewni. Na gospodarkę wodną zlewni wpływa kilka czynników takich jak przebieg i wahania stanów wód gruntowych, a także związane z nimi retencyjne zdolności gleb na siedliskach leśnych [13].

Głównym elementem gospodarki wodnej zlewni leśnych są możliwości retencyjne siedlisk leśnych. Odgrywają one szczególną rolę przy kształtowaniu bilansów wodnych w zlewniach [15]. Zależność roślinności od poziomu wód w glebie jest różny. Zależy głównie od głębokości ukorzenienia roślin, jak również od poziomu rozwoju części nadziemnych. Ważne są w tym przypadku również czas trwania okresu wegetacyjnego i właściwości biologiczne roślin. Dlatego istotne jest by realizować zadania związane z małą retencją. Mała retencja jest niejednokrotnie utożsamiana z odpowiednimi ekosystemami leśnymi [14].

Badanie dynamiki położenia poziomów zwierciadła wód gruntowych ma zasadniczy wpływ na kształtowanie się zasobów wodnych siedlisk leśnych. Jest to istotne zwłaszcza dla

Polski, gdyż jest krajem gdzie odnotowuje się częste obniżenia poziomów wód gruntowych, jak i deficyty opadów atmosferycznych. Koniecznym jest więc opracowywanie i wdrażanie programów odbudowy małej retencji, aby poprawić gospodarkę wodną w kraju.

Ważnym wskaźnikiem, który ułatwia ocenę i późniejsze kształtowanie się zasobów wód zlewni leśnych jest dynamika zmian stanów wód gruntowych, a ich zmienność decyduje o zdolnościach retencyjnych konkretnego siedliska jak i całej zlewni [19]. Innym wskaźnikiem jest amplituda wahań stanów wód gruntowych [20]. Ważną formą retencji leśnej jest retencja gruntowa, ściśle powiązana ze zmianami stanów wód gruntowych [21]. Czynnikiem, który może mieć istotny wpływ na poziom zwierciadła wód gruntowych jest działanie antropogeniczne, a dokładniej wyrąb drzew [19]. Po wycięciu drzew głównie na siedliskach wilgotnych poziom wód się podnosi, a porównując poziomy przed i po wycince ukazują w jaki sposób zmienia się stan uwilgotnienia pomagając w dalszej ocenie zmian zasobów wodnych.

Powszechnie wiadomo, że rodzaj użytkowania terenu, głównie zalesienie ma bardzo duży wpływ na retencyjność gleb. Większą zmienność dynamiki wahań poziomów wód gruntowych wykazują tereny użytkowane rolniczo niż tereny leśne [22]. W lasach natomiast największe wahania poziomów wód odnotowano na siedliskach olesowych, gdzie ich poziom znajdował się najbliżej powierzchni [21]. Nie tylko wpływ wilgotności siedliska ma znaczenie w utrzymaniu odpowiednich stosunków wodnych, ale również żyzność gleb, skład gatunkowy drzewostanów oraz ich wiek [23].

Dynamika zmian stanów wód gruntowych przebiega różnie na obszarach zlewni leśnych i inaczej niż w zlewniach poza leśnych. Natomiast w obu przypadkach najwyższe stany wód występują wiosną, a najniższe latem. Wczesnym latem w zlewniach poza leśnych i późnym latem dla obszarów zlewni leśnych [14].

1.3. Normy prawne

Przyłączenie się Polski do Unii Europejskiej obliguje nas do podporządkowania prawodawstwa krajowego do wymogów wspólnotowych, a co za tym idzie także gospodarki wodnej do konkretnych zobowiązań. Unia Europejska wprowadziła szereg regulacji prawnych dotyczących zakresu gospodarowania wodami, które dotyczą m.in. przeciwdziałaniu emisjom zanieczyszczeń do wód, czy mówiących o ochronie zasobów przyrodniczych i wykorzystaniu odnawialnych zasobów energii, a także strategii rozwoju żeglugi śródlądowej i morskiej [16].

Państwa członkowskie zobowiązane są do określenia w oparciu dorzecza i analizy wód w Europie oraz przyjęcie planów gospodarowania i programów działań dopasowanych do każdej z części wód.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej tzw. Ramowa Dyrektywa Wodna jest najważniejszym aktem prawnym obowiązującym w krajach Unii Europejskiej. Głównym celem tego dokumentu jest ochrona wszystkich śródlądowych wód, a realizowana jest poprzez zapobieganie pogarszaniu jakości zasobów wodnych i zapewnienie dostatecznej jej ilości dla takich działów gospodarki jak rolnictwo, przemysł czy również dla zaspokojenia potrzeb ludności. Akt ten pozwala na wprowadzanie nowych budowli hydrotechnicznych spełniających wymogi ekologiczne. Jako nadrzędny cel Ramowa Dyrektywa Wodna stawia dobry stan wód, czyli takie działania mające na celu poprawę stanu chemicznego i ekologicznego wód [16].

Kolejnym aktem prawnym dotyczącym gospodarki wodnej jest Polityka Ekologiczna Państwa. Dokument ten jest zbieżny z wymogami Ramowej Dyrektywy Wodnej, a jej celem jest osiągnięcie dobrego stanu wód i efektywną ochronę przed suszami i powodzią. Realizowana jest przez właściwe utrzymanie stanu wód oraz urządzeń hydrotechnicznych, wyznaczanie terenów zalewowych, unowocześnianie systemów melioracyjnych czy też rozwój małej retencji. Rozwój małej retencji jest ważnym elementem działań mających na celu ochronę przed powodzią i suszą, a jej realizacja nie powinna mieć negatywnego wpływu na równowagę ekologiczną zwłaszcza obszarów przyrodniczo cennych. Na poprawę jakości przyrodniczej zmeliorowanych obszarów podmokłych może mieć znaczący wpływ budowanie obiektów małej retencji, ale również może doprowadzić do zmniejszenia potencjału samooczyszczania się cieków i jezior. Ważne jest aby każdą realizację małej retencji poprzedzić wnikliwymi analizami wpływu zamierzonych działań na jakość wód [16].

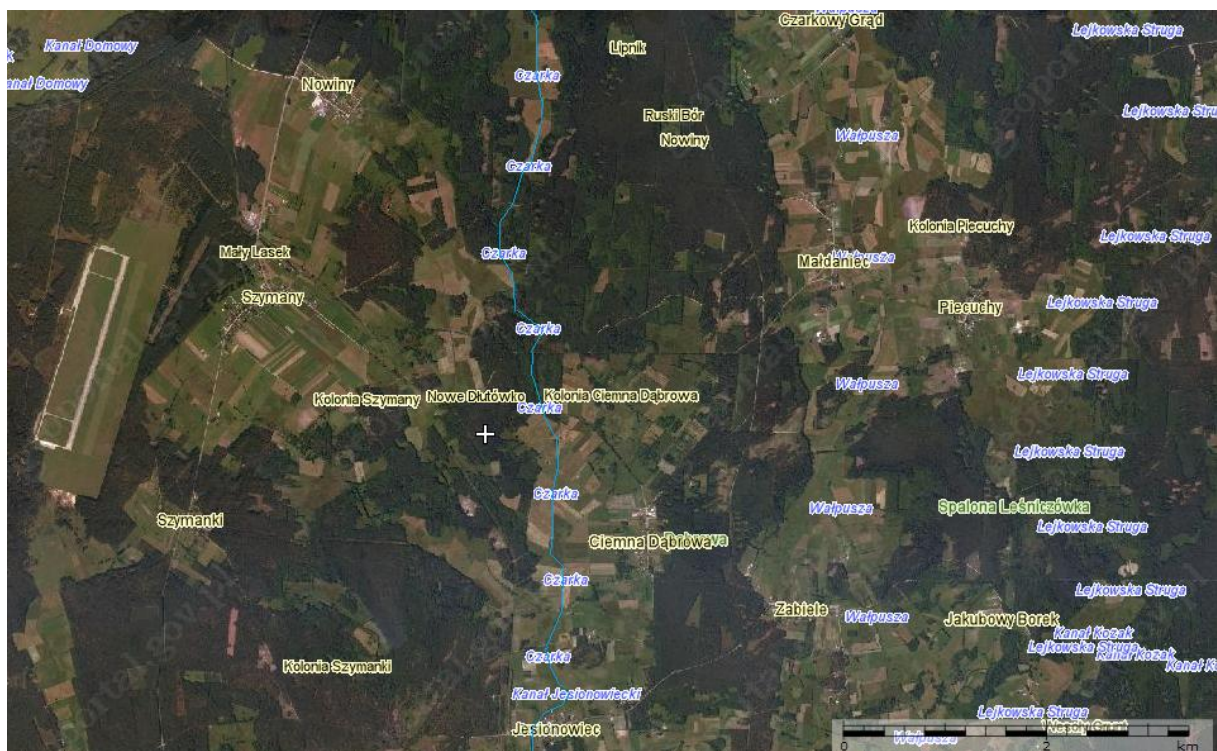
Ustawa z dnia 21 lipca 2001 roku Prawo Wodne (Dz. U. 2001 Nr 115 poz. 1229) – Podstawowy akt prawny w Polsce określający szczegółowo gospodarowanie wodami zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, głównie kształtowanie i ochronę zasobów wodnych, korzystanie z wód i zarządzanie nimi. Według art.63. ust.1. Prawa Wodnego przy projektowaniu oraz wykonywaniu i utrzymywaniu urządzeń wodnych należy kierować się zasadą zrównoważonego rozwoju, głównie zachować dobry stan wód i charakterystycznych dla nich biocenoz, zachowania istniejącej rzeźby terenu i biologicznych stosunków środowiska wodnego i terenów podmokłych, również umożliwienie migracji ryb na budowach piętrzących (art.63. ust.2.) [17].

Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody narzuca szereg ograniczeń związanych z gospodarowaniem zasobami wodnymi na terenach chronionych (art.15. ust.1.) jak np. w parkach narodowych i rezerwatach przyrody zabronione jest zmiana stosunków wodnych, czy regulacja rzek i potoków, jeśli te zmiany nie służą ochronie przyrody, pozyskiwanie torfu, zakłócanie ciszy czy też połowu ryb.

Następne dokumenty w których mowa o gospodarce wodnej to Koncepcja polityki przestrzennego zagospodarowania kraju oraz Strategia Gospodarki Wodnej, która jest dokumentem określającym kierunki rozwoju gospodarki wodnej do 2020 r. a także realizację działań związanych ze zrównoważonym rozwojem.

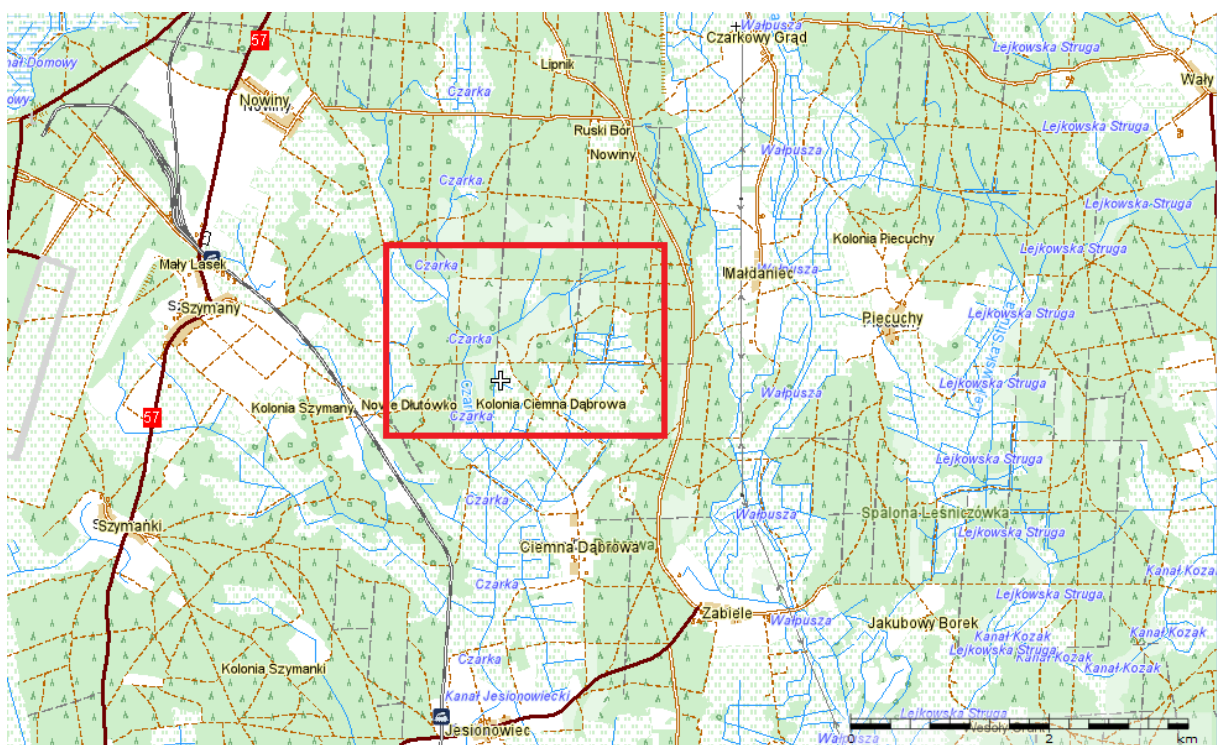
2. Teren i metodyka badań

Obiekt znajduje się w Nadleśnictwie Szczycieńskim w obrębie leśnictwa Lipnik. Rozpatrywany obiekt to zlewnia cieku Czarka, znajdujący się w województwie Warmińsko-Mazurskim, w powiecie szczycieńskim. Ciek ten otaczają kolejno: wieś Jesionowiec od południa, wieś Szymany od zachodu, wieś Lipnik od północy i wieś Małdaniec od wschodu (rys.1). Ciek ten jest lewym dopływem Omulwi. Wypływa z południowych terenów od strony Szczytna i płynie w kierunku południowym do Omulwi w pobliżu Wielbarka. Na mapie topograficznej (rys.2) zaznaczony został kolorem czerwonym teren na którym prowadzone były pomiary stanu wód gruntowych. Badany obszar znajduje się (na rys.3 zaznaczony czerwoną strzałką) w granicach jednego z Głównych Zbiorników Wód Podziemnych (GZWP nr 215) o nazwie subniecka warszawska. Jest to zbiornik wód podziemnych w utworach trzeciorzędowych o łącznej powierzchni 51000 km². Zasoby dyspozycyjne szacuje się na 250 tys. m³/dobę, a średnia głębokość ujęcia wynosi 160 m. Teren ten leży w granicach Krainy Mazursko-Podlaskiej w Dzielnicy Równiny Mazurskiej.



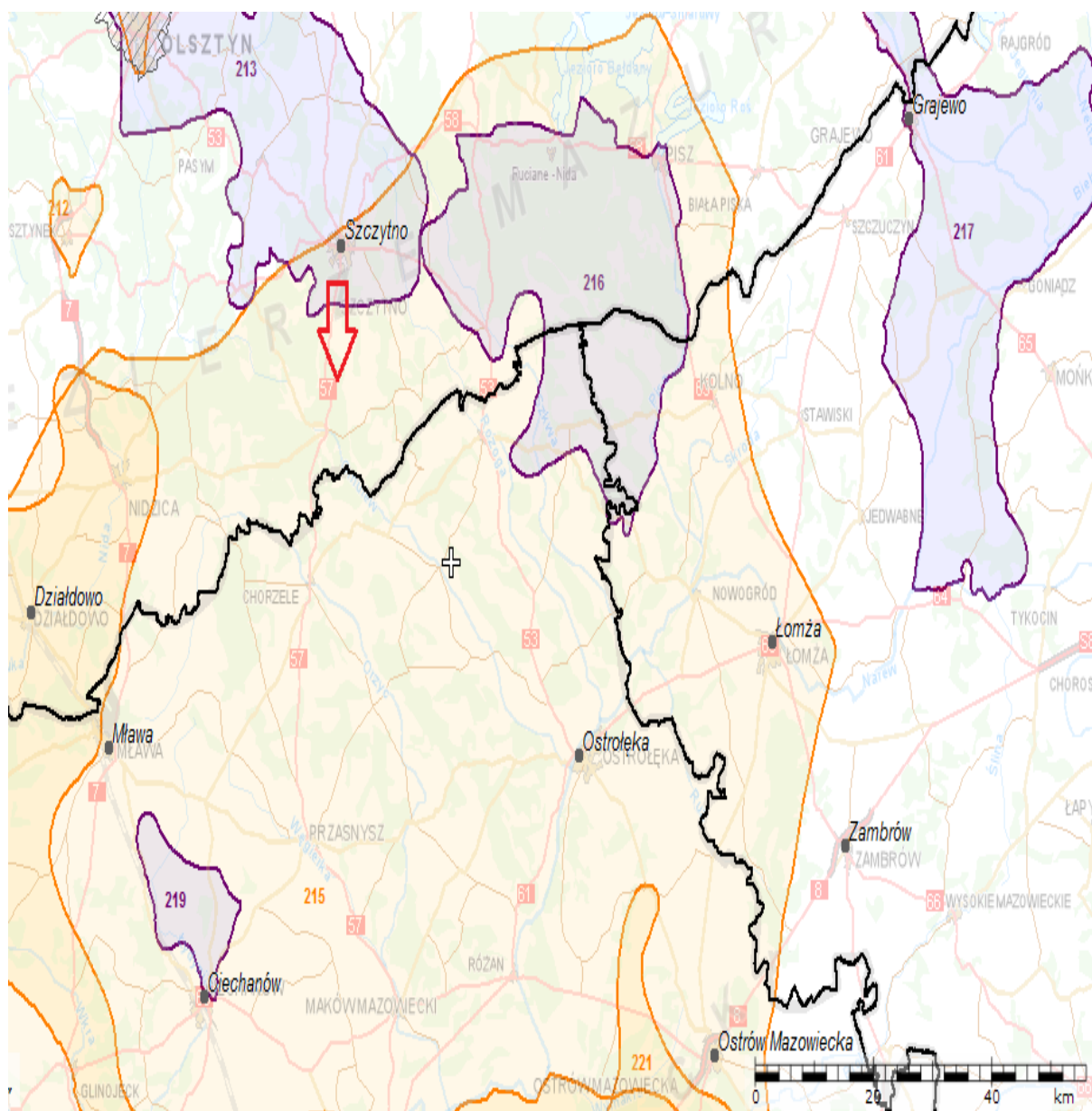
Rysunek 1. Lokalizacja cieku Czarka

Źródło: [23]



Rysunek 2. Mapa topograficzna obiektu

Źródło: [23]



Rysunek 3. Główny Zbiornik Wód Podziemnych (wg PIG) – GZWP 215 subniecka warszawska

Źródło: [24]

Praca oparta jest na danych zgromadzonych poprzez analizę studyjną literatury tematycznie związanej z obiektami małej retencji i dokumentacjach prawnych z zakresu gospodarki wodnej. W ramach badań terenowych wybrano i rozpoznano obszar badań. Opiera się on również na mapach topograficznych badanego obszaru w skali 1:10000, danych meteorologicznych a także pomiarów zgromadzonych za pomocą technologii GPS-u. Wykonana została dokumentacja fotograficzna terenu badań. Wstępnie rozpoznane zostały siedliska. Pomiar dotyczył wyznaczenia poziomu swobodnego zwierciadła wody w poszczególnych piezometrach na obszarze całego obiektu badań, w celu określenia jak poziom wód gruntowych po zastosowaniu obiektów małej retencji wpływa na warunki siedliskowe. Przedstawienie badań zostało wykonane na podstawie analizy danych z pomiarów stanu wód

gruntowych, danych meteorologicznych i odniesieniu się do rozpatrywanych siedlisk w obrębie zlewni cieką Czarka. Na mapie (rys. 4) przedstawione zostały typy siedlisk leśnych na obszarze badań zlewni cieką Czarka, a także lokalizacje piezometrów. Dokładne przyporządkowanie piezometrów do typu siedliska znajduje się w tab.1.

Tabela 1. Przyporządkowanie piezometrów danym rodzajom siedlisk leśnych.

Rodzaj siedliska	Numer piezometru	Skrót
Bór mieszany świeży	3,6	BMśw
Bór suchy	22,38	Bs
Bór mieszany wilgotny	9,20,21,25,43,44,45,47	BMw
Las mieszany wilgotny	5,8,11,17,23,24,27*,30,31,33,34,35,36,37,42,46,50	LMw
Las wilgotny	1,2,26,27*,49	Lw
Ols typowy	13,28,39,40,41,48	Ol
Ols jesionowy	4,7,10,12,14,16,18,19,29,32	OlJ

* piezometr 27 występuje na pograniczu dwóch siedlisk

Źródło: Opracowanie własne

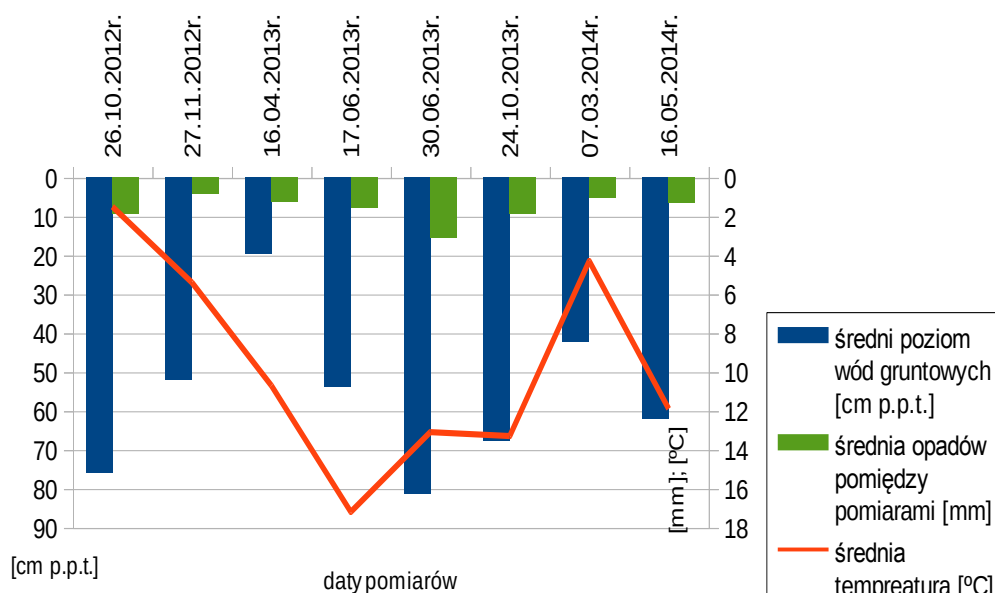
3. Wyniki badań i dyskusja

Celem rozważań nad analizą stanu wód podziemnych na obiekcie badań jest porównanie warunków siedliskowych z poziomem zwierciadła wód gruntowych.

Istotnym elementem wpływającym na rozwój siedlisk jest kształtowanie się gospodarki wodnej zlewni. Na gospodarkę wodną zlewni zwłaszcza leśnej wpływa przebieg i wahania stanów wód gruntowych, a także retencyjne zdolności gleb na danych siedliskach [13].

3.1. Analiza warunków atmosferycznych w okresie realizacji badań

Porównując średnią temperaturę ze średnim poziomem zwierciadła wody gruntowej można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury jesienią i wiosną poziom wód gruntowych znajduje się bliżej powierzchni. Jest to spowodowane nie zatrzymywaniem wody w postaci pokrywy śnieżnej (rys. 5). Natomiast latem poziomy wód gruntowych zalegają stosunkowo głęboko, a temperatura przekracza 10°C. Średnio im wyższa temperatura w sezonie letnim tym poziom zalegania wód gruntowych jest niższy, co może być spowodowane zwiększonym parowaniem z powierzchni terenu. Średnia opadów pomiędzy pomiarami latem jest wyższa niż wiosną i jesienią i wynosi około 2 mm (rys. 5). Warunki atmosferyczne nie miały większego wpływu na zmiany poziomu wód gruntowych.



Rysunek 5. Porównanie średniego poziomu wód gruntowych ze średnią temperaturą dobową i średnim opadem pomiędzy pomiarami

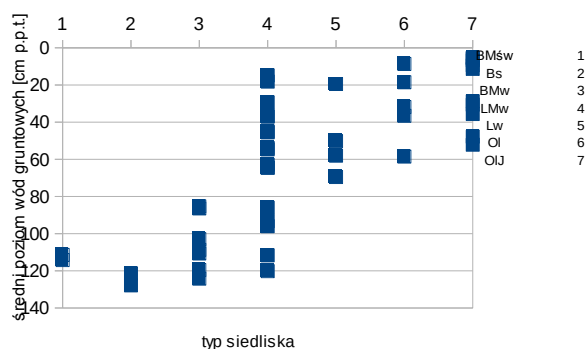
Źródło: Opracowanie własne

3.2. Zmiany poziomu wód gruntowych w siedliskach leśnych

Na terenie objętym badaniem wyróżnić można siedem siedlisk leśnych. Przedstawione zostały one w tabeli (tab. 1). Na wykresie (rys. 6) zaobserwować można, że najwyższy poziom wód gruntowych znajduje się na terenie siedliska olsu jesionowego. Średni poziom zwierciadła wody gruntowej z pomiarów znajduje się już kilka centymetrów pod powierzchnią gruntu. Natomiast bór suchy jest typem siedliska gdzie poziom wód gruntowych na obszarze badań jest najniższy. Średni poziom zwierciadła wody gruntowej znajduje się na tego typu siedliskach poniżej 120 cm.

Siedlisko lasu mieszanego wilgotnego jak wynika z wykresu (rys. 6) stanowi element łączący siedliska suche z siedliskami wilgotnymi. Poziom wód gruntowych z badań wynosi od około 15 cm p.p.t. do ponad 120 cm p.p.t. Według Instrukcji urządzania lasu typowa rozpiętość poziomu wód gruntowych wynosi od 50 cm p.p.t. do 180 cm p.p.t.

Z wykresu (rys. 6) można zaobserwować podział siedliska na wilgotne i suche, oddzielone siedliskiem lasu mieszanego wilgotnego. Siedliska, których poziom wód gruntowych jest wysoki na obiekcie badań są las wilgotny, ols jesionowy i ols typowy. Poziom wód gruntowych z pomiarów waha się na tych siedliskach od 5 cm do niecałych 100 cm głębokości, a tylko w lesie mieszanym wilgotnym nieco ponad 1 m. Po porównaniu danych z Instrukcji urządzania lasu typowy stan wód gruntowych waha się od 0 do 50 cm p.p.t. dla siedliska olsu typowego i jesionowego, a dla lasu wilgotnego przedział ten stanowi od 50 do 180 cm p.p.t. Drugą grupą siedlisk są siedliska suche i mniej wilgotne. Należą to bór suchy, bór świeży i bór mieszany wilgotny. Poziom wód gruntowych z pomiarów wynosi średnio od ponad 80 cm p.p.t. do około 103 cm p.p.t. Dane z tab. 2 podają, że poziom wody gruntowej dla tych siedlisk jest niski i wynosi od 50 do 180 cm p.p.t dla boru mieszanego wilgotnego. Dla boru świeżego wilgotnego wynosi poniżej 180 cm p.p.t., a dla boru suchego poniżej 250 cm p.p.t. (nawet poniżej 4 m).



Rysunek 6. Kształtowanie się poziomu wód gruntowych na siedliskach leśnych

Źródło: Opracowanie własne

Ols jesionowy jest bardzo żyznym siedliskiem znajdującym się na glebach mineralnych silnie uwilgotnionych, z niewielkimi przypowierzchniowymi warstwami utworów organicznych. Siedliska te są okresowo podtapiane i zalewane, najczęściej występują w dolinach rzek i obrzeżach jezior. Dominującym gatunkiem drzewostanu jest olsza czarna, nieco rzadziej jesion wyniosły. Ols jesionowy charakteryzuje się mocnym zwarcim oraz zmieszaniem jednostkowym i kępowym. Silnie rozwinięta jest również warstwa krzewiasta, a runo jest bujne z licznie pokryte pokrzywami (rys.8).



Rysunek 8. Piezometr nr 18 znajdujący się na siedlisku ols jesionowy

Źródło: Fotografia własna

Bór suchy jest siedliskiem skrajnie suchym i ubogim. Znajduje się na glebach słabo wykształconych, które powstały z luźnych piasków. Drzewostan tworzy głównie słabej jakości sosna. Brak natomiast warstwy dolnej drzewostanu. W runie występują przeważnie porosty o charakterystycznym zabarwieniu (rys.9). Z punktu widzenia gospodarki leśnej siedlisko to jest traktowane jedynie jako użytek ekologiczny urozmaicający bioróżnorodność lasów.

Średni poziom zwierciadła wód gruntowych w zlewni cieką Czakra waha się w granicach od kilku centymetrów pod powierzchnią gruntu do prawie półtora metra głębokości. Jest to też spowodowane zlokalizowaniem na cieką wielu obiektów retencyjnych. Dlatego na tak niewielkim obszarze znajduje się dużo różnych typów siedliskowych lasu.



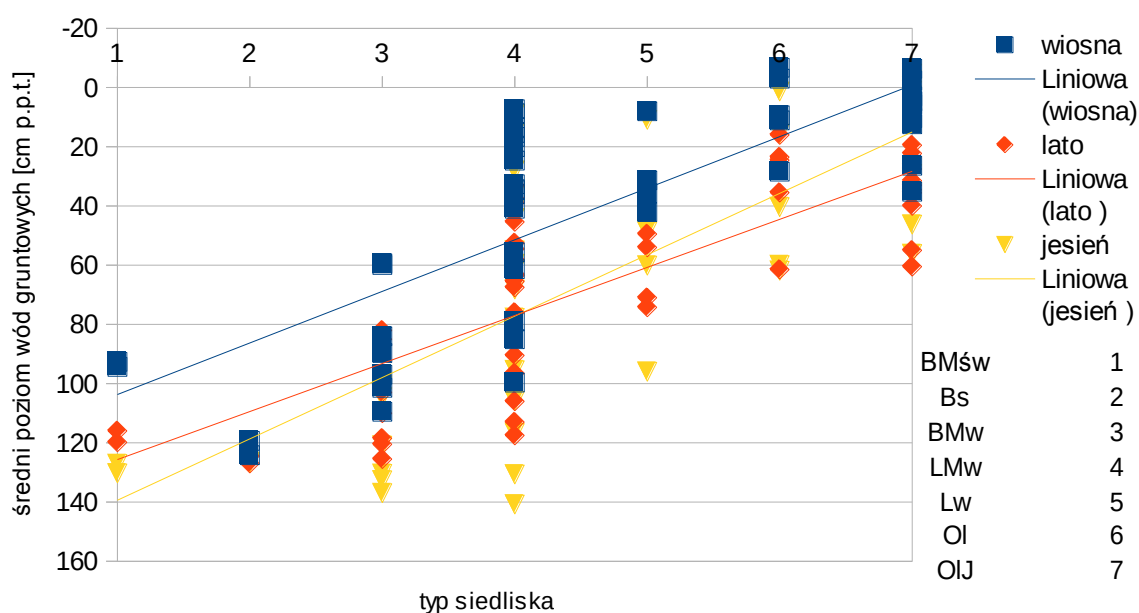
Rysunek 9. Piezometr nr 22 znajdujący się na siedlisku bór suchy

Źródło: Fotografia własna

Po podziale pomiarów na okresy przypadające na poszczególne sezony hydrologiczne można zaobserwować, że średni poziom wód gruntowych w sezonie wiosennym jest wyższy niż w sezonach letnim i jesiennym. W dodatku wody gruntowe na siedliskach bardziej wilgotnych odznaczają się większą dynamiką zmian stanu wody (rys. 10). Według Korytowskiego to właśnie dynamika zmian poziomów wód gruntowych jest ważnym wskaźnikiem przy ocenie kształtowania zasobów wód zlewni leśnych. Siedlisko lasu wilgotnego charakteryzuje się największymi zmianami stanu wód gruntowych po podziale na sezony. Małymi zmianami poziomów wód gruntowych odznacza się siedlisko boru suchego, które cechuje się najslabszymi warunkami wilgotności i żyzności gleb.

Dużą rolę odgrywa też przepuszczalność podłoża. Gleby siedliska boru suchego po nasączeniu pewną ilością wody stają się prawie nieprzepuszczalne, a woda opadowa zaczyna spływać powierzchniowo. Innym elementem stanowiącym o wsiąkaniu wody jest charakter pokrycia roślinnością. Pokrywa leśna sprzyja wsiąkaniu wody opadowej wzdłuż rozbudowanych korzeni [18].

Krzywe regresji obrazują jak poziom wód gruntowych w poszczególnych siedliskach się różni. Krzywe regresji pokazują, że wraz ze zmianą siedliska na bardziej wilgotne wzrasta

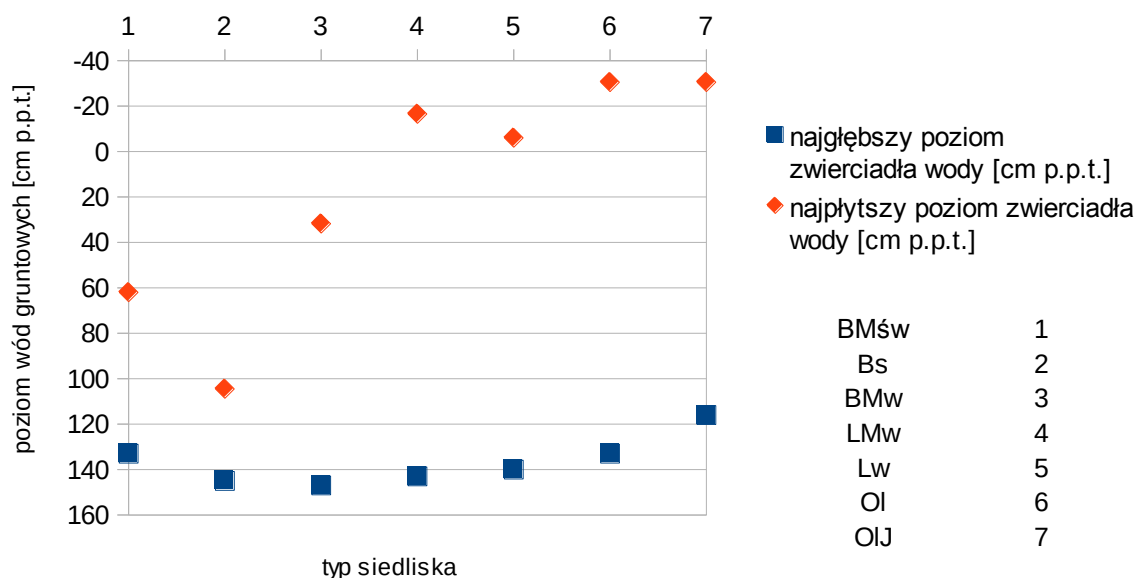


poziom wód gruntowych. Krzywa regresji dla jesieni różni się od pozostałych dwóch jest bardziej nachylna. Mówi o tym, że jesienią wraz ze zmianą siedliska z suchego na wilgotne wody są magazynowane lepiej. Z rys. 10 widać, że siedliska olsu typowego i olsu jesionowego są sezonowo podtapiane zwłaszcza wiosną.

Rysunek 10. Zależność typu siedliska od średniego poziomu wody gruntowej dla półrocza zimowego i letniego

Źródło: Opracowanie własne

Największe amplitudy wahań stanów wód gruntowych znajdują się w obrębie siedliska lasu mieszanego wilgotnego i olsu typowego, najmniejsze zaś na obszarze boru suchego (rys. 11). Należy rozumieć, że najlepszymi typami siedlisk do gromadzenia wody gruntowej są siedliska wilgotne. Amplitudę wahań stanów wód gruntowych można określić jako wskaźnik zdolności retencyjnej. Dzięki swoim właściwościom glebowym siedliska takie jak las mieszany wilgotny, czy ols jesionowy mają możliwość zgromadzenia większych ilości wody zwłaszcza z opadów atmosferycznych. Z rys. 11 wynika, że siedliska lasu mieszanego wilgotnego, lasu wilgotnego, olsu typowego i olsu jesionowego są sezonowo podtapiane. Największy poziom zalegających wód jest na obszarze siedliska olsu typowego i jesionowego i wynosi ponad 30 cm nad poziomem terenu. Najgłębszy poziom zwierciadła wody we wszystkich typach siedlisk znajduje się mniej więcej na jednakowym poziomie (ok. 130 cm).



Rysunek 11. Amplitudy wahań stanów wód gruntowych w siedliskach

Źródło: Opracowanie własne

W tab. 2 porównany został średni poziom wód gruntowych z pomiarów do charakterystycznych stanów tych wód z Instrukcji urządzania lasu. W większość punktów pomiarowych średni poziom wód gruntowych znajduje się na poziomie optymalnym (zaznaczone na zielono). Tylko w kilku piezometrach średni poziom wód przekracza typowy stan. Na terenie olsu jesionowego i typowego ten poziom jest niższy od charakterystycznego, są to jednak niewielkie przekroczenia. Wyższy natomiast wystąpił na siedliskach lasu mieszanego wilgotnego i wilgotnego oraz boru suchego. Może to świadczyć o wpływie urządzeń piętrzących na ogólne podniesienie się poziomu wód gruntowych w obrębie zlewni cieku Czarka.

Tabela 2. Porównanie średnich poziomów wód gruntowych siedlisk z charakterystycznymi stanami wg Instrukcji urządzania lasu

Nr piezometra	Średni poziom wód gruntowych [cm p.p.t.]	Porównanie ze stanami charakterystycznymi dla siedlisk wg Instrukcji urządzania lasu	Typ siedliska
1	19,48		Lw
2	50,19		Lw
3	114,21		BMśw
4	5,23		OLJ
5	29,38		LMw
6	111,44		BMśw
7	11,36		OLJ
8	18,19		LMw
9	102,96		BMw
10	9,38		OLJ
11	14,85		LMw
12	6,63		OLJ
13	8,68		Ol
14	5,68		OLJ
15	45,02		LMw
16	47,80		OLJ
17	37,08		LMw
18	28,76		OLJ
19	52,13		OLJ
20	124,22		BMw
21	110,66		BMw
22	127,84		Bs
23	64,54		LMw
24	54,67		LMw
26	58,06		Lw
27	120,17		LMw
29	35,61		OLJ
30	62,96		LMw
31	86,06		LMw
32	30,60		OLJ
33	53,89		LMw
35	111,68		LMw
36	45,47		LMw
37	93,28		LMw
38	121,38		Bs
39	18,52		Ol
40	36,60		Ol
41	58,54		Ol
42	64,50		LMw
43	86,42		BMw
44	85,29		BMw
45	119,58		BMw
46	36,69		LMw
47	108,75		BMw
48	31,89		Ol
49	69,53		Lw
50	96,00		LMw
	powyżej		
	optimum		
	poniżej		

4. Podsumowanie i Wnioski

Zdolności retencyjne gleb leśnych na danych siedliskach mają istotny wpływ na przebieg i kształtowanie się poziomów wód gruntowych. Porównując warunki siedliskowe z

poziomem zwierciadła wód gruntowych można zauważyć, że największe wahania poziomów wód gruntowych miały miejsce w obrębie lasów mieszanych wilgotnych. W lasach olesowych natomiast poziom wód gruntowych znajdował się najbliżej powierzchni.

Racjonalne gospodarowanie zasobami wodnymi i zwiększenie retencji wodnej w lasach może przyczynić się do znacznej poprawy zasobów wodnych Polski, głównie poprzez odpowiednie zabiegi hydrotechniczne.

1. Urządzenia hydrotechniczne mają wpływ na poziom wód gruntowych, a także na kształtowanie się siedlisk leśnych.
2. Warunki atmosferyczne nie wpływają na zmiany poziomów wód gruntowych na terenie badań.
3. Las mieszany wilgotny odznacza się większą możliwością gromadzenia wód podziemnych, najmniejszą zaś bór suchy.
4. Las mieszany wilgotny jest elementem łączącym siedliska wilgotne z siedliskami suchymi.

Literatura

1. <http://ekoportal.gov.pl/>
2. <http://pracownia.org.pl/publikacje>
3. Janusz E., Jędryka S., Kopeć D., Miler A.T.: *Woda dla lasu – las dla wody, na przykładzie nadleśnictwa kolumna*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich. Nr1/2011. s.275-288, 2011.
4. Nyc K., Pokładek R.: *Efekty regulowania odpływu ze zmeliorowanych obiektów w małych zlewniach rolniczych*. Acta Scientiarum Polonorum, Formatio Circumiectus s. 3-12, 2003.
5. Owczarek-Nowak E.: *Działania zwiększające retencję wodną w zlewni*. (<http://rzgw.gliwice.pl>), 2008.
6. Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej.: *Diagnoza aktualnego stanu gospodarki wodnej*. Załącznik 1 Do Projektu Polityki wodnej państwa 2030 (z uwzględnieniem etapu 2016), 2010.
7. Przybyłek Ł., Goździk M.: *Wielki projekt małej retencji w Lasach Państwowych*. Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej. R.10. Zeszyt 2 (18) s.49-54, 2008.
8. Zabrocka-Kostrubiec U.: *Mała retencja w Lasach Państwowych – Stan i perspektywy*. Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej. R.10. Zeszyt 2 (18) s. 55-63, 2008.
9. Stasik R., Szafranski C., Korytowski M., Liberacki D.: *Próba oceny możliwości zwiększenia retencji wody w glebach wybranych siedlisk leśnych*. Zeszyty problemowe

- postępów nauk rolniczych ss.528. s.305-312, 2008.
10. Janusz E., Jędryka S., Kopec D., Miler A.T.: *Woda dla lasu – las dla wody, na przykładzie nadleśnictwa kolumna*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich. Nr1/2011. s.275-288, 2011.
 11. Shepherd M., Harrison R., Webb J.: *Managing soil organic matter-implications for soil on organic farms*. Soil Use & Management 18. s.284-292, 2002.
 12. Stockdale E., Fortune S., Cuttle S.: *Soil fertility in organic farming systems-fundamentally different?* Soil Use & Management 18. s.301-308, 2002.
 13. Liberacki D., Szafranski Cz.: *Dynamika zmian poziomu wód gruntowych w różnych siedliskach leśnych małej zlewni nizinnej*. Kształtowanie i ochrona środowiska leśnego. Wyd. AR w Poznaniu, 2003.
 14. Krysztofiak A., Grajewski S.: *Potencjalna zdolność retencyjna obszarów leśnych Nadleśnictwa Doświadczalnego Siemianice*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. ss.528. s.243-249, 2008.
 15. *Program małej retencji dla województwa pomorskiego do roku 2015*. ss.36
 16. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20011151229>
 17. <http://geografia.na6.pl/wody-podziemne>
 18. Korytowski M.: *Analiza zmian stanów wód gruntowych po wycięciu drzewostanu w siedlisku lasu mieszanego wilgotnego na przykładzie Leśnictwa Laski*. Środkowo-pomorskie towarzystwo naukowe ochrony środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska tom 15. s.1274-1286, 2013.
 19. Kosturkiewicz A., Korytowski M., Stasik R., Szafranski C.: *Amplitudy zmian poziomu wody gruntowej w glebach siedlisk leśnych jako wskaźnik ich zdolności retencyjnych*. Melioracje i Inżynieria Środowiska 22. s. 55-64, 2002.
 20. Miler A.: *Zmienność stanów wód gruntowych w głównych siedliskach Puszczy Zielonka*. Inżynieria Ekologiczna nr 12. s.51-52, 2005.
 21. Miler A., Przybyła C.: *Dynamika zmian stanów wód gruntowych pierwszego poziomu wodonośnego*. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. Melioracje i Inżynieria Środowiska nr 17. s.77-92, 1997.
 22. Tyszka J.: *Rola i miejsce lasu w kształtowaniu stosunków wodnych w zlewni rzecznej*. Sylwan nr 11. s.67-80, 1995.
 23. maps.geoportal.gov.pl
 24. epsh.pgi.gov.pl

inż. Magdalena Drobiszewska¹, inż. Robert Mokrycki²,

inż. Łukasz Ołdziej³, dr hab. inż. Iwona Skoczko

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

ul. Wiejska 45E 15-351 Białystok

e-mail: ¹m.drobiszewska@onet.eu, ²robe_rt123@op.pl, ³lukasz.oldziej@gmail.com

Woda stosowana do celów grzewczych

Słowa kluczowe: *twardość wody, kamień kotłowy, zmiękczenie wody, odgazowywanie wody*

Streszczenie: Woda stosowana do celów grzewczych musi spełniać odpowiednie wymagania stawiane przez producentów kotłów oraz producentów pozostałych urządzeń stosowanych w ciepłownictwie. W tym artykule, skupiono się wyłącznie na metodach zmiękczenia wody oraz sposobach usuwania kamienia kotłowego. Przedstawiono ich krótką charakterystykę, a także opisano obecnie stosowane metody.

1. Wprowadzenie

Wody wodociągowe oraz naturalne nie nadają się do celów kotłowych bez wcześniejszego przygotowania, gdyż muszą spełniać wymagania związane z konstrukcją kotłów, ich eksploatacją, obciążeniem cieplnym czy jakością materiałów, z których zostały wykonane. Dlatego też nie jest możliwe określenie jednoznacznych wymagań stawianych wodzie kotłowej. Woda musi spełniać przede wszystkim wymogi producenta kotłów, a wymagania podane w obowiązujących przepisach mają jedynie charakter zaleceń.

Woda do celów kotłowych powinna być prawie całkowicie pozbawiona oleju, zawiesin, tlenu rozpuszczonego, jonów żelaza oraz wapnia i magnezu, zanieczyszczeń organicznych oraz musi się charakteryzować małą twardością węglanową, alkaicznym odczynem oraz zawartością środków korygujących, takich jak fosforany i siarczany. Obecność substancji rozpuszczonych, takich jak jony chlorkowe, siarczanowe i azotanowe jest niekorzystna, ponieważ jony te intensyfikują korozję. Woda powinna być tak oczyszczona, aby nie pienila się [3]. Poniżej przedstawiono tabelę 1.1 przedstawiającą wymagania dotyczące jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych, których ilość wody uzupełniającej nie przekracza 5 m³/h oraz tabelę 1.2 przedstawiającą wymagania dotyczące jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych, których ilość wody uzupełniającej przekracza 5 m³/h według Polskiej Normy PN-85/C-04601.

Tabela 1. Wymagania jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych, których ilość wody uzupełniającej nie przekracza 5 m³/h

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Woda	
		Obiegowa	Do napełniania i uzupełniania obiegów
Wartość pH	–	9 – 10 (8,5 – 9,2) ^{*1}	≥ 8,5
Twardość ogólna	mval/l	≤ 0,02 ^{*2}	≤ 0,02
Zasadowość ogólna	mval/l	≤ 1,4	≤ 1,0
Tlen rozpuszczony	mgO ₂ /l	≤ 0,05	≤ 0,03
Siarczany	mgSO ₃ ^{2-/} l	3 – 5	(30 – 50) ^{*3} ≥ 3 Tak, aby był zachowany zakres siarczanów dla wody obiegowej
Fosforany	mgPO ₄ ^{3-/} l	5 – 15	Tak, aby nie przekroczyć wartości w wodzie obiegowej.
Żelazo ogólne	mgFe/l	≤ 0,1	≤ 0,05
Zawiesina ogólna	mg/l	≤ 5	
Substancje ekstrahujące się z rozpuszczalnikami organicznymi	mg/l	≤ 1	≤ 1
Inhibitory	mg/l	Wg indywidualnych ustaleń	
Uwagi:			
*1 – Wartości w nawiasie odnoszą się do obiegów z wymiennikami ciepła o rurkach mosiężnych lub miedzianych.			
*2 – Dla eksploatacji ciągłej dopuszcza się wartość ≤ 0,035 mval/l w sytuacjach awaryjnych do 24 h. Pomiar należy prowadzić w kolektorach wody powrotnej.			
*3 – Wartości w nawiasie odnoszą się tylko do wody do napełniania obiegu oraz konserwacji obiegu w czasie postoju.			

Źródło: [6]

Tabela 2. Wymagania jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych, których ilość wody uzupełniającej nie przekracza 5 m³/h

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Woda	
		Obiegowa	Do napełniania i uzupełniania obiegów
Wartość pH	–	9 – 10 (8,5 – 9,2) ^{*1}	≥ 8,5
Twardość ogólna	mval/l	≤ 0,035	≤ 0,02
Tlen rozpuszczony	mgO ₂ /l	≤ 0,05	≤ 0,03 ^{*2}
Siarczany	mgSO ₃ ^{2-/l}	3 – 5	(30 – 50) ^{*3} ≥ 3 Tak, aby był zachowany zakres siarczanów dla wody obiegowej
Fosforany	mgPO ₄ ^{3-/l}	≤ 10	Tak, aby nie przekroczyć wartości w wodzie obiegowej.
Zawiesina ogólna	mg/l	≤ 5	
Inhibitory	mg/l	Wg indywidualnych ustaleń	
Uwagi: *1 – Wartości w nawiasie odnoszą się do obiegów z wymiennikami ciepła o rurkach mosiężnych lub miedzianych. *2 – Obowiązujące, jeśli jest stosowane odgazowywanie termiczne. *3 – Wartości w nawiasie odnoszą się tylko do wody do napełniania obiegu oraz konserwacji obiegu w czasie postoju.			

Źródło: [6]

2. Twardość wody i powstawanie kamienia kotłowego

Obecność w wodzie rozpuszczalnych soli powoduje tzw. twardość wody. Twardość ogólną wody nazywa się suma zawartości jonów wapnia i magnezu występujących we wszystkich możliwych połączeniach. Twardość ogólną dzieli się na twardość wapniową, która jest powodowana obecnością jonów wapnia oraz twardość magnezowa, która powodowana jest przez jony magnezu. Rozróżnia się również twardość węglanową wody, która wywołana jest przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu oraz twardość niewęglanową, powodowaną przez inne związki wapnia i magnezu.

W wodach, które nie zawierają węglanów oraz wodorowęglanów sodu i potasu, twardość węglanowa równa jest zasadowości ogólnej wody. Jeżeli w wodzie występują

wodorowęglany sodu i potasu to zasadowość wody jest większa od twardości ogólnej i woda nie ma twardości niewęglanowej, a w wodzie tej występuje zasadowość alkaiczna, która stanowi różnicę między zasadowością ogólną wody a jej twardością ogólną [1,3]. Rodzaje twardości wody przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Rodzaje twardości wody

Twardość ogólna		
Według kationów	Według anionów	
	Twardość węglanowa	Twardość niewęglanowa
Twardość wapniowa	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaSO_4
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCl_2
	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Twardość magnezowa	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	MgSO_4
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgCl_2
	MgCO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Źródło: [8]

Sole wapnia i magnezu dostają się do wody w wyniku kontaktu zawartego w niej dwutlenku węgla z glebą i skałami zawierającymi wapienie i magnezyty. Wówczas trudno rozpuszczalne w wodzie wapienie i magnezyty przekształcają się w dobrze rozpuszczalne w wodzie wodorowęglany wapnia i magnezu (chemiczne wietrzenie wapieni).

Zasilanie kotłów wodą nieodpowiednią wywołuje: tworzenie się kamienia i mułu kotłowego, zanieczyszczenie pary i korozję. Kamień powstający w kotłach na ich powierzchni wewnętrznej oraz na przewodach, stykających się z wodą tzw. kamień kotłowy znacznie zmniejsza przewodność cieplną ścianek urządzenia i powoduje straty ciepłe. Ponadto jest on przyczyną miejscowych przegrzań i przepalania blachy kotłowej, powodujących uszkodzenie kotła. A zatem wydzielony kamień wpływa na szybkie zużywanie się kotła, zwiększone zużycie paliwa (zmniejszenie przewodności cieplnej) i może być także przyczyną eksplozji kotła [2,5,13]. Przykład osadzania się kamienia kotłowego przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Kamień kotłowy osadzający się na przewodach

Źródło: [9,10]

3. Metody zmiękczenia wody

3.1. Zmiękczenie termiczne

Stosuje się dla wód o dużej zawartości twardości węglanowej. W podwyższonej temperaturze zawarte w wodzie dwuwęglany wapnia i magnezu ulegają rozpadowi wytrącając z wody trudno rozpuszczalne związki węglanu wapnia i wodorotlenku magnezowego [14]. Wytrącający się węglan wapnia jest trudno rozpuszczalny. Rozkład dwuwęglanów wapnia zachodzi zgodnie z reakcją 1.



Węglan magnezu jest bardziej odporny na wytrącanie i wytrąca się dopiero po dłuższym czasie. Rozkład dwuwęglanów magnezu zachodzi zgodnie z reakcją 2.



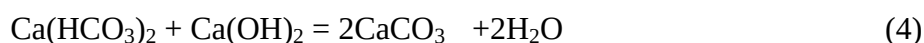
Powstający MgCO_3 jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie i dopiero przy pH wynoszącym ok. 11 w wyniku jego hydrolizy magnez wytrącony jest jako trudno rozpuszczalny wodorotlenek. Hydroliza magnezu zachodzi zgodnie z reakcją 3.



Skuteczność rozpadu wodorowęglanów wapnia i magnezu zwiększa się ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania [4].

3.2. Dekarbonizacja

Polega na usuwaniu z wody twardości węglanowej (a także częściowo niewęglanowej spowodowanej przez jony magnezu), poprzez działanie na wodę roztworem mleka wapiennego $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W przypadku zmiękczenia wody zasilającej kotły proces dekarbonizacji może być prowadzony zarówno na zimno, jak i na gorąco. Zwiększenie temperatury dekarbonizowanej wody przyspiesza proces i zwiększa efekt zmiękczenia. Proces dekarbonizacji prowadzony na zimno trwa bardzo długo, do kilku godzin, natomiast w temperaturze 60° zachodzi już w 10-15 minut. Po procesie konieczna jest filtracja wody. Rozkład dwuwęglanów wapnia i magnezu zachodzi zgodnie z reakcjami 4-7.





Zaletą rozwiązania jest możliwość jednoczesnego usuwania z wody twardości węglanowej, mętności, żelaza, a także dwutlenku węgla i częściowa dezynfekcja wody.

Zmiękczenie wody można prowadzić również wodorotlenkiem sodu, który powoduje wytrącanie jonów wapnia jako CaCO_3 , magnezu jako $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i wiąże CO_2 do Na_2CO_3 [14,16].

3.3. Wymiana jonowa

Wymieniacze jonowe, to specjalne substancje nierozpuszczalne w wodzie, posiadające liczne grupy funkcyjne zdolne do wymiany jonów. Z fizycznego punktu widzenia jonity, to mikroporowate ziarna o średnicy nie przekraczającej 1 mm, posiadające przestrzenną strukturę o dużej liczbie kanalików. Pod wpływem wody ziarna te pęcznią, a znajdujące się wewnątrz lub na powierzchni grupy funkcyjne dysocjują i mogą się wymieniać z jonami znajdującymi się w roztworze. Proces wymiany jest odwracalny, tzn. po całkowitym wyczerpaniu zdolności jonowymiennej jonitu, następuje jego regeneracja i złoże jest powtórnie gotowe do użycia.

Jonity mogą być pochodzenia naturalnego oraz sztucznego, ze względu zaś na rodzaj cząsteczek – organiczne i nieorganiczne. W praktyce najbardziej rozpowszechnione są jonity organiczne otrzymywane syntetycznie, zwane potocznie żywicami jonitowymi [14].

W zależności od wymaganego stopnia zmniejszenia twardości wody oraz rodzaju usuwanej twardości stosuje się wymianę jonową:

- a) W cyklu wodorowym na kationitach słabo kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej,
- b) W cyklu sodowym lub wodorowym na kationitach silnie kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej,
- c) W cyklu wodorowym (kationit słabo kwaśny – dekarbonizacja + kationit silnie kwaśny – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej),
- d) Dekarbonizacja i dekationizacja na kationie silnie kwaśnym pracującym w cyklu sodowym i anionicie silnie zasadowym pracującym w cyklu chlorkowym [14].

3.4. Odwrócona osmoza

Zjawisko osmozy polega na przenikaniu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną (tzn. przepuszczalną dla rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla soli), z roztworu o mniejszym nasyceniu do roztworu o większym nasyceniu, aż do całkowitego wyrównania stężeń obu roztworów. Siłą napędowa jest ciśnienie osmotyczne związane z różnicą stężeń.

W procesach uzdatniania wody wykorzystuje się zjawisko odwrotne, czyli przenikanie rozpuszczalnika od roztworu bardziej stężonego do roztworu mniej stężonego, pokonując ciśnienie osmotyczne przez odpowiednio wysokie ciśnienie wody po stronie roztworu stężonego. Proces ten nosi nazwę „odwróconej osmozy”.

W urządzeniach odwróconej osmozy woda surowa po wstępnej filtracji przechodzi do modułu membranowego, gdzie zostaje „przeciśnięta” przez bardzo gęstą błonę. Krystalicznie czysty filtrat „tzw. permeat”, przechodzi do zasobnika wody, a zatrzymane sole „tzw. koncentrat” usuwane są do kanalizacji. Zaletą rozwiązania jest brak dodatkowych reagentów w procesie uzdatniania i neutralne pH ścieków, wadą – straty wody sięgające 25%.

Odwrócona osmoza wymaga na wejściu wody wstępnie oczyszczonej, pozbawionej mętności, zanieczyszczeń koloidalnych, o małej zawartości trudno rozpuszczalnych soli (np. CaCO_3 , CaSO_4). Blokadę membran mogą też powodować jony żelaza [14].

4. Odgazowywanie wody kotłowej

Zmiękczona woda zawiera w sobie rozpuszczony dwutlenek węgla i tlen, które mogą reagować z instalacjami kotłowymi. W tradycyjnym sposobie otrzymywania wody kotłowej do związania wolnego CO_2 stosowano mleko wapienne lub roztwór sody kaustycznej. Obecnie stosuje się specjalistyczne urządzenia zwane odgazowywaczami. Odgazowywacze wody są stosowane w celu zmniejszenia zawartości tlenu, kwasu węglowego i innych gazów w wodzie. Mogą być stosowane do uzdatniania wody uzupełniającej do kotłów parowych i ciepłowni, jak również do odgazowania i odtlenienia wody grzewczej obiegowej.

W celu usunięcia rozpuszczonych w wodzie gazów stosuje się metody takie jak: odgazowanie fizyczne lub chemiczne wiązanie gazów [3].

a) Fizyczne odgazowanie wody

Skuteczność odgazowania wody zależy głównie od jej temperatury decydującej o rozpuszczalności gazów; zwiększenie temperatury wody poprawia efekty odgazowania wody. Dobra sprawność usunięcia di tlenku węgla można uzyskać przy niekorygowanej temperaturze

wody, natomiast skuteczne usunięcie tlenu wymaga podgrzania wody lub prowadzenia procesu w warunkach podciśnienia.

W desorberach CO₂ stosuje przeciwnyprądowy przepływ wody i powietrza. Skuteczność odgazowania zależy od ilości powietrza doprowadzonego do desorbera oraz powierzchni kontaktu wody z powietrzem. W celu uzyskania dużej powierzchni kontaktu desorbery wypełnia się elementami ceramicznymi lub z tworzywa sztucznego. Oprócz desorberów pracujących w warunkach ciśnienia atmosferycznego można stosować desorbery próżniowe, z odsysaniem gazów za pomocą pomp próżniowych. Desorbery próżniowe usuwają jednocześnie CO₂ i O₂ [3].

b) Chemiczne odtlenianie wody i wiązanie CO₂

W momencie, gdy po odgazowaniu wody pozostaje w niej stężenie tlenu rozpuszczonego większe niż dopuszczalne, to pozostały tlen wiąże się chemicznie. Polega to na dawkowaniu do wody silnych reduktorów wiążących tlen. Substancjami odtleniającymi są siarczan sodu i związki hydrazyny.

Skuteczność odtleniania zależy od:

- rodzaju i dawki reduktora,
- pH i temperatury wody,
- stężenia tlenu rozpuszczonego,
- obecności w wodzie utleniaczy innych niż tlen rozpuszczony [3].

Obecnie stosowane są odgazowywacze pracujące jako [7]:

- odgazowywacze termiczne (woda zasilająca kotły),
- odgazowywacze próżniowe (uzupełnianie wody w układach grzewczych),
- odgazowywacze membranowe,
- desorber CO₂ w układach gdzie stosowane są jonity.

5. Obecność i metody usuwania kamienia kotłowego

Obecność kamienia kotłowego powoduje straty energii cieplnej oraz sprawność kotłów i wymienników ciepła jest mniejsza. Może również powodować lokalne niedogrzańia (lub przegrzańia) lub zmniejszenie przekroju rury, co może spowodować awarię instalacji, zmniejszenie przepływu, niestabilność przepływu, oscylację poziomu wody, korozję pod osadami.

5.1. Sposoby usuwania kamienia kotłowego

Jednym ze sposobów usuwania kamienia kotłowego jest metoda „profilaktyczna”, polegająca na usuwaniu z wody składników twardości (wapnia i magnezu) – zmiękczeniu wody. Jeżeli z wody nie usuniemy składników twardości to podczas procesu termicznego powstanie kamień kotłowy.

Mimo, że kamień kotłowy jest dość kruchy, to jego mechaniczne usuwanie jest czasochłonne i wymaga zatrzymania całego procesu technologicznego. Dlatego też powszechnie stosowaną w takich przypadkach metodą usuwania kamienia jest czyszczenie chemiczne przy pomocy roztworu kwasu o odpowiednim stężeniu.

Najczęściej do usuwania kamienia kotłowego używa się kwaśnych substancji, stosując roztwory kwasu solnego lub fosforowego. Stosuje się także kwas amidosulfonowy. Obecne na rynku środki do usuwania kamienia, poza główną substancją czyszczącą, zawierają pewne ilości kwasów organicznych (takich jak szczawiowy, cytrynowy czy askorbinowy), środki powierzchniowo czynne, substancje barwiące, zapachowe, biocydy oraz inhibitory korozji. Proces chemicznego usuwania osadów kamienia kotłowego i produktów korozji powinien być prowadzony okresowo. Aby nie dopuścić do odkładania się zbyt dużych ilości osadu zalecane jest płukanie wymienników ciepła wykorzystywanych do produkcji wody na cele ciepłej wody użytkowej (c.w.u.) przynajmniej raz w roku, natomiast na cele centralnego ogrzewania (c.o.) przynajmniej raz na dwa lata, o ile jakość wody sieciowej nie ulegnie zmianie. Należy również zwrócić szczególną uwagę na to, że każdy proces chemicznego czyszczenia kamienia kotłowego jest źródłem silnie kwaśnych ścieków zawierających m.in. związki azotu lub fosforu oraz metale ciężkie [15,17].

5.2. Technologia Hydropath jako sposób zapobiegania i usuwania kamienia kotłowego

Technologia Hydropath pozwala na wyeliminowanie problemów wynikających ze stosowania w instalacjach, wody wysoko zmineralizowanej i wody zanieczyszczonej biologicznie. Stosując technologię Hydropath eliminujemy osady kamienia kotłowego, bakterie, intensywnie rozwijające się kolonie glonów i skorupiaków, oraz ograniczamy korozję instalacji. Wszystko to realizowane jest bez konieczności stosowania środków chemicznych, demontażu instalacji oraz związanych z tym przestojów.

Technologia Hydropath wykorzystuje do uzdatniania wody falę elektromagnetyczną o częstotliwości około 150 kHz. Indukowany w wodzie sygnał w postaci sinusoidalnie fali o zmiennej amplitudzie, wzbudzany jest przez generator sterowany procesorem. Sygnał ten

rozchodzi się na setki metrów od miejsca montażu urządzenia, wpływając na zawieszone w wodzie jony, mikroorganizmy i cząsteczki. Sygnał fali poprzez swoje oddziaływanie, wprowadza jony minerałów w ruch, oraz powiększa poziom ładunku elektrycznego zawieszonych w wodzie cząsteczek i organizmów [11].

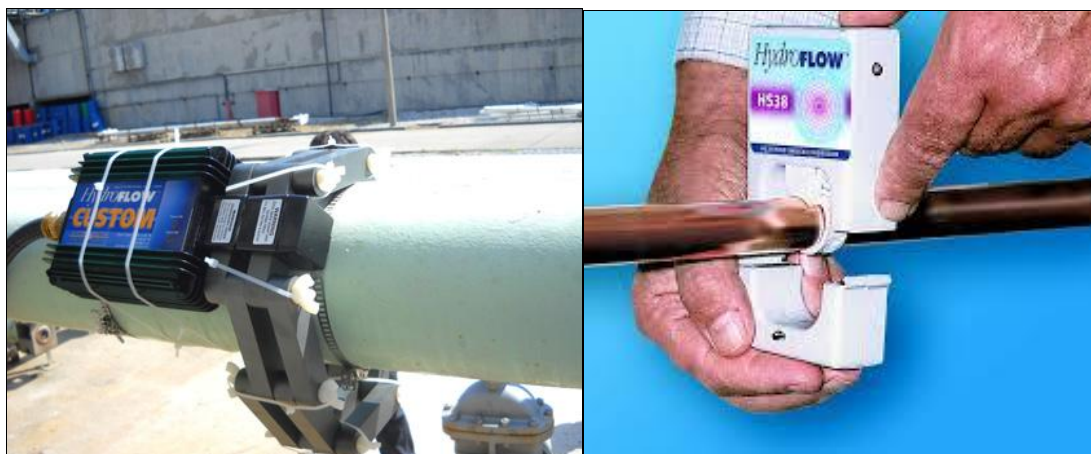
Najbardziej spektakularnym efektem działania technologii Hydropath jest stworzenie warunków do zachodzenia procesu krystalizacji minerałów w wodzie a nie na ścianach instalacji. Proces ten realizowany jest poprzez stworzenie jąder krystalizacji w wodzie. Jądra krystalizacji, czyli zarodki nowych kryształów powstają w oparciu o przyciągające się przeciwnie naładowane jony, tworząc skupiska zwane klastrami.

Drugim istotnym zjawiskiem związanym z sygnałem fali elektromagnetycznej indukowanej w wodzie jest usuwanie istniejących osadów zarówno mineralnych jak i biologicznych z instalacji. Proces ten przebiega łagodnie, przez co nie powstają zagrożenia związane z możliwością oderwania się większych fragmentów zanieczyszczeń. Rozpuszczone w wodzie minerały występują w postaci jonów, o określonym ładunku elektrycznym, zarówno dodatnim (kationy) jak i ujemnym (aniony) [11].

Te pozytywne i negatywne jony mogą łączyć się, tworząc kryształy, np. węglan wapnia, znany także jako kamień kotłowy występujący w gorących rurach i urządzeń wypełnionych wodą. Ponieważ jony minerałów mają ładunki elektryczne, może na nie wpływać pole elektromagnetyczne.

Hydropath za pomocą sygnału emitowanej fali pola elektromagnetycznego pomaga jonom minerałów w tworzeniu kryształów w wodzie, a nie na ścianach rur.

Kryształy potrzebują punktu rozpoczęcia krystalizacji, zwanym także zarodkiem krystalizacji. Jeśli nie ma nic innego, ściana rury będzie służyć jako punkt wyjścia (zarodek krystalizacji), a kryształy osadzą się na rurze. Jednak kryształy chętniej tworzą się na już istniejącym kryształce. Czyli wytworzenie kilku "zarodków" kryształów może zapobiec tworzeniu się kamienia w rurach. Bez stosowania technologii Hydropath, gdy woda jest podgrzewana i następuje jej przesycenie zawartymi w niej minerałami, punktem wyjścia dla krystalizacji jest powierzchnia rur, a ilość osadów na powierzchni rury rośnie w zależności od zawartości minerałów w wodzie czyli jej twardości [11]. Przykłady zastosowania rozwiązań z zastosowaniem technologii Hydropath przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Rozwiązania z zastosowaniem technologii Hydropath

Źródło: [11,12]

Korzystanie z technologii Hydropath powoduje, że jony, tworzą skupiska, które w momencie, gdy woda jest podgrzewana, stają się małymi kryształami zawieszonymi w wodzie. Teraz, dalsza krystalizacja zachodzi przez wzrost tych kryształów, a nie przez tworzenie nowych kryształków na powierzchni rury. Widzimy, że tworząc kryształy, możemy zapobiec powstawaniu kryształów w innych miejscach. Kryształy te mają około 10 mikronów wielkości, czyli około jednej setnej milimetra, a więc są łatwo wypłukiwane przez przepływającą wodę.

6. Podsumowanie

Urządzenia stosowane w ogrzewnictwie i ciepłownictwie są stosunkowo drogie, dlatego też konieczne jest uniknięcie powstawania kamienia kotłowego. Powstaje on w wyniku termicznego rozkładu wodorowęglanów wapnia i magnezu, zawartych w wodzie, zwłaszcza twardej. Kamień kotłowy wpływa niekorzystnie na stan instalacji hydraulicznych, układów grzewczych i armatury sanitarnej. Należy dążyć do tego, aby woda stosowana do celów grzewczych, pozbawiona była związków wapnia i magnezu. Usunięcie tych związków następuje na wiele sposobów. Decydujące są tu parametry wody wyjściowej oraz inne czynniki. Podsumowując warto przedstawić wady i zalety poszczególnych metod.

Metoda termiczna usuwania twardości węglanowej jest metodą energochłonną i rzadko stosowaną. Znajduje zastosowanie jako proces wstępny przed zmiękczeniem jonitowym.

Kolejna metoda, czyli stosowanie mleka wapiennego, jest metodą najtańszą i najczęściej stosowaną. Skuteczność zmiękczenia wody tą metodą zależy od zastosowanej dawki chemikaliów oraz temperatury. Przy zbyt małej ilości odczynnika nie uzyskuje się

dostatecznego zmiękczenia wody. Nadmierna ilość wodorotlenku wapnia zwiększa twardość wody.

Efekt oczyszczania wody metodą opierającą się na wykorzystaniu zdolności jonowymiennych jonitów uzależniony jest od obecności innych domieszek i zanieczyszczeń w uzdatnionej wodzie. Na efektywność wymiany jonowej wpływają dobre warunki dyfuzji jonów zawartych w wodzie do wnętrza jonitu i odwrotnie, a zapewnia to dobra struktura jonitu.

Rosnące wymagania jakościowe i postęp techniczny sprawiają, że coraz częściej do uzdatniania wody kotłowej są stosowane rozwiązania techniczne do niedawna uważane za zbyt kosztowne np. procesy membranowe. Zastosowanie tej metody w uzdatnianiu wody kotłowej umożliwia spełnienie wysokich wymagań jakościowych, jakie stawiane są wodzie stosowanej w energetyce.

Literatura

1. Dojlido J., *Fizyczno - chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999 r.
2. Józefiak L., Kaleta S.: *Poprawianie wody kotłowej metodą "Sofosul"*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1962 r.
3. Kowal A. L., Świdorska – Bróz M.: *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 2009 r.
4. Nawrocki Jacek., Biłozora S.: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa, Poznań 2000 r.
5. Olczakowski W.: *Woda w zakładach przemysłowych*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1955 r.
6. Polska Norma PN-85/C-04601
7. <http://www.eurowater.pl/default.aspx?id=5903> [18.02.2015 r.]
8. http://www.hydrosfera-jozefow.pl/fileadmin/user_upload/PDF/twardosc_opracowanie.pdf [18.02.2015 r.]
9. <http://www.wodawdomu.pl/badanie-wody/opis-badanych-parametrow> [10.03.2015 r.]
10. http://www.twojeinstalacje.com.pl/ciekawostki_odkladanie_kamienia_27_8_2014.htm [10.03.2015 r.]
11. <http://www.hydropath.pl/technologie-w-praktyce/sposob-dzialania.html> [10.03.2015r.]
12. <http://www.hydropath.com/products-applications/applications/hv-plumbing> [10.03.2015 r.]
13. <http://www.pralnik.neostrada.pl/woda3.html> [10.03.2015 r.]
14. <http://www.instsani.webd.pl/zmiekcz.htm> [18.02.2015 r.]
15. http://www.innowrota.pl/sites/default/files/images/A.Bielicka-Gie%C5%82do%C5%84_1.pdf [17.02.2015 r.]

16. http://pl.wikipedia.org/wiki/Woda_kot%C5%82owa [17.02.2015 r.]
17. http://www.viessmann.pl/content/dam/internet-pl/pdf_documents/prospekty/tip_uzdatnianie_wody/Prospekt_Stacje_uzdatniania_wody_2014_04.pdf [18.02.2015 r.]

Iwona Barszczewska¹, Paulina Mielniczuk², Natalia Woroniecka³, dr hab. inż. Iwona Skoczko

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

e-mail: ¹iwona.barszczewska@onet.pl, ²paulinamielniczuk93@wp.pl, ³natalaworoniecka@gmail.com

Badania i analiza jakości wody w studniach kopanych w wybranej miejscowości

Słowa kluczowe: wody podziemne, studnia kopana

Streszczenie: Celem artykułu jest analiza wyników badań wody dziesięciu studni kopanych w miejscowości Haćki. Badaniu poddano wodę z poszczególnych studni, a jej parametry porównano do wielkości zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi takie jak: barwa, mętność, odczyn pH, przewodność, utlenialność, siarczany, azot azotanowy, azot amonowy, chlorki, kwasowość, zasadowość, twardość ogólna, żelazo ogólne, mangan. Wyniki poddano szczegółowej analizie z uwzględnieniem czynników mogących wpłynąć na jakość wody. Na jakość wody wpływają częściowo warunki przyrodnicze w miejscowości Haćki. Charakteryzuje się ona obszarami czystymi pod względem ekologicznym i terenami należącymi do programu rolnośrodowiskowego „Natura 2000”.

W Polsce brak jest regulacji prawnych dotyczących jakości wody pozyskanej ze studni kopanej na użytek własny. Podobnie jak budowa tak i użytkowanie studni do 30 m nie jest kontrolowane przez organy państwowe.

Po wykonaniu badań wody ze studni kopanych w miejscowości Haćki stwierdzono dobrą jakość wody, z niewielkimi przekroczeniami w przypadku niektórych parametrów.

1. Wstęp

Na terenach wiejskich, pomimo swobodnego dostępu do sieci wodociągowej i czystej bieżącej wody, ludność wciąż pozyskuje wodę ze studni kopanych. Są to tradycyjne urządzenia umożliwiające czerpanie wody, o prostej budowie i prostym mechanizmie działania. Ich historia sięga czasów starożytnych. Z biegiem lat przekształciły się one z wydrążonych dziur w ziemi do równo wypoziomowanych i usadowionych zbrojonych kręgów betonowych. Mimo istnienia sieci wodociągowych studnie kopane użytkuje się do celów rolniczych. W coraz mniejszym stopniu woda z tych obiektów wykorzystywana jest jako woda do picia. Wykopanie takiej studni (pod warunkiem, że ma ona głębokość nie większą niż 30 m) nie wymaga żadnych pozwoleń. Pozyskana w ten sposób woda może być użytkowana do celów własnych. Żadne rozporządzenie, ustawa czy też norma nie określa wymagań dotyczących jakości wody ze studni kopanych, z uwagi na to, iż nie jest precyzyjnie określone jej przeznaczenie. Tylko od użytkownika zależy, czy będzie to woda pitna, gospodarcza czy wykorzystywana w celach ogrodniczych. Ciekawą pozostaje kwestia rzeczywistego stanu wód wykorzystywanych przez

ludność na obszarach wiejskich. W tym celu wykonano badania wody pozyskanej z 10 studni kopanych na obszarze wiejskim miejscowości Haćki w gminie Bielsk Podlaski, województwie podlaskim.

2. Charakterystyka obiektu badawczego

Próbki wody pobierane były z dziesięciu studni w miejscowości Haćki. Miejscowość ta znajduje się w gminie wiejskiej Bielsk Podlaski w województwie podlaskim na Równinie Bielskiej. Teren ten należy do programu „Natura 2000” i oznaczany jest kodem PLH200015. Obszar chroniony obejmuje murawy kserotermiczne oraz formy staroglacjalne (niecki wytopiskowe i kemy).

Sieć hydrograficzną obszaru, na którym znajduje się miejscowość Haćki stanowi wodopodział Narwi i Bugu. Południowozachodnia część obszaru sieci hydrograficznej odwadniana jest przez rzekę Nurzec, która należy do lewego dopływu Bugu. Pozostałą część obszaru Równiny Bielskiej odwadniają dwie rzeki: Białka i Orlanka. Orlanka znajduje się w sąsiedztwie dwóch kilometrów od miejsca poboru próbek. W okolicy miejscowości Haćki brak jest większych zbiorników wodnych, takich jak jeziora. Ich brak rekompensują podmokłe i bagniste tereny (znajdują się one w obszarze dawnych zagłębień wytopiskowych) oraz stawy o powierzchni nieprzekraczającej 400 m² [1].

Gleby w obrębie miejscowości Haćki oraz na terenach bezpośrednio przyległych zaczęły się tworzyć w momencie wytopienia się brył martwego lodu. W zależności od sąsiadujących form staroglacjalnych wyróżnić można macierzyste gleby takie jak: gliny oraz piaski (z domieszkami frakcji pylastej i utworów pyłowych). Wskutek osadnictwa panującego na tych terenach oraz czynników antropogenicznych wskazanie jednoznacznego rodzaju gleby funkcjonującej nieprzerwanie od czasu pierwszej kolonizacji nie jest możliwe. [1] Jednakże według Centralnej Bazy Danych Geologicznych utworzonej przez Państwowy Instytut Geologii oraz Państwowy Instytut Badawczy na terenach należących do miejscowości Haćki występują gleby takie jak: ility, mułki oraz piaski zastoiskowe [2].

Tereny bezpośrednio przylegające do miejscowości Haćki wykorzystywane są rolniczo. Rolnictwo ma tu charakter intensywny. Forma prowadzonej działalności rolniczej wpływa bezpośrednio na stan wód powierzchniowych i płytkich gruntowych z uwagi na możliwości migracji nawozów sztucznych i środków ochrony roślin. W miejscowości tej znajdują się trzy gospodarstwa rolne ukierunkowane na chów zwierząt (bydła, trzody chlewnej oraz owiec). Chów ten nie jest prowadzony na skalę masową. W związku z wprowadzeniem programu „Natura 2000” na danym terenie ograniczona jest ilość stosowanych środków chemicznych w

produkcji rolnej (jednak tylko na terenach bezpośrednio przyległych do obszarów muraw oraz form staroglacjalnych).

Poziom terenu, na którym zlokalizowane są studnie kopalne objęte badaniem waha się w zakresie 144-136 m n.p.m. (144 m n.p.m. w przypadku najwyższej położonej studni i 136 m n.p.m. w przypadku najniższej położonej studni). [3] Dno najgłębszej studni sięga 120 m n.p.m. Studnie zlokalizowane są w obszarze o promieniu 170 metrów. Poziom wody gruntowej w okresie poboru próbek (02.02.2015-16.02.2015) wahał się w granicach 10-2 m p.p.t. (10 m p.p.t. dla najwyższej położonej studni i 2 m.p.p.t. dla najniższej położonej studni).

Studnie wykonane zostały z kręgów betonowych o średnicy od 0,8-1,0 m i wysokości 0,6 m. Liczba kręgów w poszczególnych studniach wahała się od kilku do kilkudziesięciu (w zależności od położenia terenu n.p.m.). Dno studni stanowi samoistny filtr, złożony z warstwy kamieni o różnej frakcji.[4] Woda pobierana jest za pomocą pomp zatapialnych oraz w sposób tradycyjny przy użyciu kołowrotek. Studnie zostały stworzone w latach 60-70 XX wieku. Do lat 80 XX wieku wykorzystywane były, jako jedyne źródło wody. Mimo budowy sieci wodociągowej (1985r.) studnie nadal są wykorzystywane, jako źródło wody do celów rolniczych i ogrodniczych.

Na dzień dzisiejszy trzy studnie kopalne znajdują się w odległości 50-100 metrów od budynków inwentarskich. Studnie te oznaczono numerami 10, 9, 6. W budynkach inwentarskich prowadzony jest chów ściółkowy. Zwierzęta przebywające w oborach to owce, trzoda chlewna i bydło. Płyty gnojowe (miejsce składowania obornika) oddalone są od powyżej wymienionych punktów badawczych w odległościach 100-200 metrów. W pozostałych przypadkach studnie sąsiadują z budynkami inwentarskimi, których eksploatacja zakończyła się latami 90 XX wieku. Bliskość ustępów na terenie prowadzonych badań określono, jako 150-200 metrów.



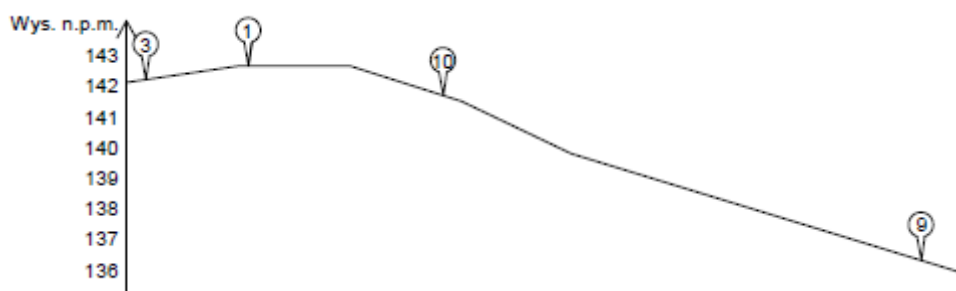
Rysunek 38. Rozmieszczenie punktów pomiarowych 3, 1, 10, 9 w miejscowości Haćki [2]

Źródło:<http://bazagis.pgi.gov.pl/website/cbdg/viewer.htm>



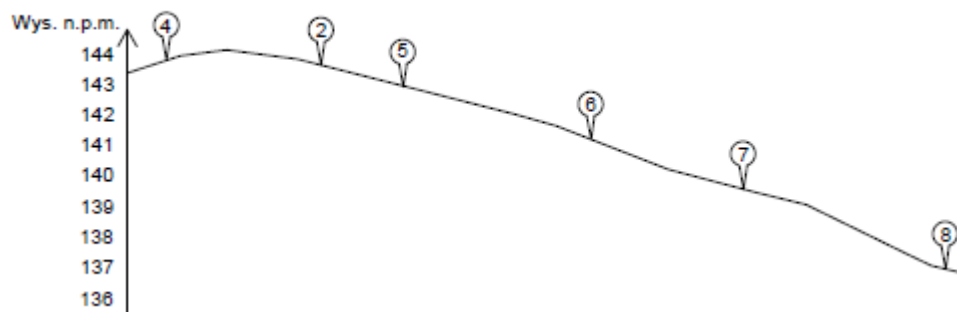
Rysunek 39. Rozmieszczenie punktów pomiarowych 4, 2, 5, 6, 7, 8 w miejscowości Haćki [2]

Źródło: <http://bazagis.pgi.gov.pl/website/cbdg/viewer.htm>



Rysunek 40. Profil wysokościowy położenia punktów pomiarowych 3, 1, 10, 9 w miejscowości Haćki [2]

Źródło: <http://bazagis.pgi.gov.pl/website/cbdg/viewer.htm>



Rysunek 41. Profil wysokościowy położenia punktów pomiarowych 4, 2, 5, 6, 7, 8 w miejscowości Haćki [2]

Źródło: <http://bazagis.pgi.gov.pl/website/cbdg/viewer.htm>

3. Pobieranie próbek i metody badawcze

Woda została pobrana przy pomocy urządzeń czerpalnych będących integralną częścią analizowanych studni (kołowrotki z zamocowanym wiadrem lub pompy głębinowe) do przygotowanych butelek wcześniej przepłukanych badaną wodą. Badania prowadzone były w lutym 2015 roku i miały charakter rozpoznawczy.

Badane parametry: barwa, mętność, odczyn pH, przewodność, utlenialność, azot azotanowy, azot amonowy, siarczany, chlorki, kwasowość, zasadowość, twardość ogólna, żelazo ogólne, mangan.

4. Analiza i dyskusja wyników badań

Uzyskane wyniki badań ukazano w Tabeli 1. Przedstawione dane stanowią średnią z 3 niezależnych serii pomiarowych.

Tabela 1. Wyniki badań

Wyniki badań											
Oznaczenie	Jednostka	Punkty pomiarowe									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Barwa	mgPt/l	21	25	28	25	19	29	32	34	10	18
Mętność	NTU	0,38	0,07	1,41	2,45	0,81	0,27	0,24	0,04	0,50	0,06
Odczyn	pH	8,16	8,27	7,70	7,91	7,63	7,72	8,05	7,72	7,76	7,75
Przewodność	μS/cm	315	470	302	273	525	237	354	483	343	372
Utlenialność	mgO ₂ /l	3,5	2,8	2,1	3,7	2,5	5,6	6,7	7,1	5,03	2,2
NO ₃	mgN-NO ₃ /l	16,6	21,6	6,7	4,5	29,0	21,3	6,9	7,6	9,6	15,6
NH ₄	mgN-NH ₄ /l	0,02 1	0,03 4	0,12 8	0,03 9	0,00 8	0,11 1	0,10 1	0,09 1	0,02 4	0,00 8
Chlorki	mgCl/l	18	17	69	31	62	19	32	37	68	43
Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /l	297,5	350,5	302,5	582,5	457	396	398,5	516	492	580
Kwasowość	mg/l	11,7	23,5	22,7	33,7	52,8	22,7	37,4	68,2	123,2	54,3
Zasadowość	mgCaCO ₃ /l	363	447	306	433	463	373	583	657	477	483
Żelazo ogólne	mgFe/l	1,1	0,8	2,8	1,2	0,88	2,2	1,9	2,7	0,66	1,2
Mangan	mgMn/l	0,048	0,103	0,108	0,065	0,091	0,087	0,102	0,069	0,040	0,089
Siarczany	mgSO ₂ /l	33,6	48,7	6,2	21,7	75,9	17,5	50,1	80	30,6	67,3

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Analiza statystyczna wyników badań

Parametr	Jednostka	1					2					3				
		Średnia	Mediana	Odczylenie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	Odczylenie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	Odczylenie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX
Barwa	mgPt/l	21	20	1	20	22	25	18	17	13	45	28	32	15	12	41
Mętność	NTU	0,38	0,26	0,24	0,22	0,66	0,07	0,04	0,06	0,2	0,14	1,41	1,19	0,46	1,09	1,94
Odczyn	pH	8,16	8,05	0,23	8,01	8,42	8,27	8,3	0,14	8,11	8,39	7,7	7,6	0,26	7,5	7,99
Przewodność	µS/cm	315	262	93	260	422	470	497	25	201	712	302	278	59	258	369
Utlenialność	mgO ₂ /l	3,5	3,7	0,4	3,1	3,8	2,8	2,9	0,2	2,6	2,9	2,1	1,9	0,5	1,7	2,6
NO ₃	mgN-NO ₃ /l	16,63	11,8	10,7	9,2	28,9	21,6	25,6	7,4	131	26,1	6,7	3,1	6,8	2,5	14,5
NH ₄	mgN-NH ₄ /l	0,021	0,023	0,006	0,014	0,025	0,04	0,01	0,02	0,01	0,052	0,128	0,04	0,166	0,024	0,32
Chlorki	mgCl/l	18	17	4	15	22	1	17	1	16	17	69	68	2	67	71
Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /l	297,5	308	22	272	312	350,5	348	28	324	380	302,5	308	20,5	280	320
Kwasowość	mg/l	11,7	11	3,4	8,8	15,4	23,5	24,2	3,4	19,8	26,4	22,7	22	7,7	15,4	30,8
Żelazo ogólne	mgFe/l	1,1	0,3	1,6	0	2,9	0,8	0,9	0,3	0,5	1	2,8	4,1	2,5	0	4,4
Mangan	mgMn/l	0,048	0,05	0,045	0,002	0,091	0,103	0,1	0,091	0,014	0,195	0,108	0,086	0,041	0,083	0,155
Siarczany	mgSO ₄ /l	33,6	32,7	3,6	30,5	37,6	48,7	465	5,5	44,6	55	6,2	6,5	0,7	5,4	6,7

4					5					6					7				
Średnia	Mediana	OchYLENIE standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	OchYLENIE standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	OchYLENIE standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	OchYLENIE standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX
25	25	12	13	36	19	13	13	10	34	21	30	14	15	42	32	34	6	25	36
2,45	1,63	1,74	1,27	4,45	0,81	0,42	0,7	0,4	1,62	0,38	0,33	0,12	0,13	0,35	0,24	0,24	0,05	0,2	0,24
7,91	7,81	0,33	7,65	8,2	7,63	7,61	0,11	7,53	7,75	8,16	7,62	0,2	7,59	7,95	8,05	8,05	0,09	7,96	8,05
273	302	71	192	325	525	560	115	397	618	315	262	57	172	277	354	397	75	268	397
3,7	3,7	4,6	2,1	5,2	2,5	2,9	2	0,3	4,3	3,5	5,7	0,4	5,2	5,9	6,7	7,3	1,6	4,9	7,3
4,5	1	7,3	2,6	15,8	29	28,39	2,7	26,4	31,7	16,63	17,9	6,4	1,4	28,7	6	7,1	1	5,9	7,1
0,039	0,034	0,015	0,027	0,056	0,008	0,01	0,007	0	0,013	0,021	0,106	0,011	0,103	0,123	0,101	0,089	0,45	0,065	0,089
31	30	4	28	35	62	64	4	57	65	18	19	1	18	20	32	32	1	31	32
582,5	328	449	320	1100	457	448	58,5	404	520	297,5	264	228,5	264	660	398,5	380	32,5	380	380
33,7	35,2	22	11	55	52,8	41,8	21	39,6	77	11,7	17,6	10,9	15,4	35,2	37,4	35,2	16,6	22	35,2
1,2	1,2	0,9	0,3	2	0,8	0,8	0,2	0,6	1	1,1	1,4	1,8	1	4,3	1,9	1,3	1,8	0,4	1,3
0,065	0,065	0,015	0,051	0,08	0,091	0,088	0,042	0,051	0,135	0,048	0,087	0,012	0,075	0,098	0,102	0,065	0,096	0,031	0,065
21,7	21,6	2,4	19,4	24,2	75,9	80	7,1	67,7	80	33,6	17,9	1,6	15,8	19	50,1	49,2	1,9	48,8	49,2

8					9					10				
Średnia	Mediana	Ochylecie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	Ochylecie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX	Średnia	Mediana	Ochylecie standardowe	Wartość MIN	Wartość MAX
34	33	3	32	38	10	8	4	7	15	18	20	7	11	24
0,04	0,27	0,27	0,21	0,71	0,5	0,3	0,5	13	1,07	0,06	0,07	0,01	0,05	0,07
7,72	7,71	0,05	7,68	7,77	7,76	7,79	0,16	7,58	7,9	7,75	7,83	0,14	7,59	7,84
483	538	110	356	554	343	412	124	200	419	327	49	95	263	435
7,1	7	1	6,1	8,1	5,03	38	2,6	3,3	8	2,2	2,2	0,2	2	2,3
7,6	8,8	2,2	5	8,9	9,6	9,4	2,4	7,4	12,2	15,6	15,7	0,5	15,1	16,1
0,091	0,079	0,051	0,047	0,146	0,024	14	0,24	0,007	0,051	0,08	0,003	0,011	0	0,021
37	37	1	3	38	68	82	30	34	89	43	44	2	41	44
516	504	31,5	492	552	492	528	80,5	400	548	580	584	62	516	640
68,2	79,2	27	37,4	88	1232	74,8	123,9	30,8	264	54,3	30,8	42,6	28,6	103,4
0,2	1,6	2,3	1,2	5,3	0,6	0	1	0	1,8	1,2	1,2	0,3	1	1,5
0,069	0,053	0,002	0,053	0,102	0,04	0,034	0,031	0,012	0,073	0,089	0,109	0,06	0,022	0,736
80	80	0	48,8	80	30,6	30,2	0,9	30	31,6	67,3	68,5	5	61,9	71,6

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 3. Dopuszczalne wartości wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożyci przez ludzi z póź. zm.

Parametr	Jednostka	Dopuszczalne wartości według Rozporządzenia
Barwa	mg pt/l	Akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
Mętność	NTU	1
Odczyn	pH	6,5- 9,5
Przewodność	μS/cm	2500
Utlenialność	mg O ₂ /l	5,0
Azot azotanowy	mg N-NO ₃ /l	50
Azot amonowy	mg N-NH ₄ /l	0,50
Siarczany	mg SO ₂ / l	250
Chlorki	mg Cl/l	250
Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /l	60-500
Kwasowość	mg/l	-
Żelazo ogólne	mg Fe/l	0,2
Mangan	mg /l	0,05

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Rozporządzenia [5,6]

Tabela 4. Porównanie wyników badań z dopuszczalnymi wartościami według Rozporządzenia

Parametr	Punkty pomiarowe									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Barwa	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Mętność	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Odczyn	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Przewodność	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Utlenialność	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
NO ₃	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
NH ₄	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Chlorki	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Twardość ogólna	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Żelazo ogólne	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Mangan	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Siarczany	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

● Przekroczone wartości dopuszczalne

● Nieprzekroczone wartości dopuszczalne

Źródło: Opracowanie własne

Barwa najczęściej związana jest z zawartością związków humusowych, rodzajem gleby, ilością związków pochodzenia antropogenicznego. Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, dopuszczalna wartość tego wskaźnika wynosiła 0 – 15 mgPt/l [5]. Natomiast Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, nie określa liczbowych wartości granicznych dla barwy. Według tego rozporządzenia barwa ma być akceptowalna przez użytkownika lub bez zmian [6]. Najwyższą wartością barwy charakteryzowała się próbka nr 8, a najniższą próbka nr 9. W przypadku pozostałych studni wartości te najczęściej mieściły się w przedziale 25-30 mgPt/l. W badanych próbkach wartość wskaźnika barwy przekracza wartości określone w Rozporządzeniu z 2007 roku. Tylko próbka numer 9 mieści się w tych granicach. Ze względu na panującą porę roku (okres zimowy) studnie kopane nie są użytkowane w sposób ciągły i uniemożliwia to filtrację wody na bieżąco.

Kolejnym badanym wskaźnikiem była mętność. Wahania jej wartości mogą być spowodowane przez ścieki, cząstki skał i gleb, wody opadowe lub nadmierny rozwój planktonu w wodzie. Według Rozporządzenia[6] parametr ten dla wody do spożycia mieści się w granicach 0-1 [NTU]. Najmniejszą mętnością charakteryzuje się studnia nr 8, a najwyższą nr 4. Dla ośmiu punktów pomiarowych wartość mętności jest poniżej dopuszczalnej granicy. Przekroczenie danego wskaźnika stwierdzono w 3 i 4 punkcie pomiarowym. Studnie, w których została przekroczona dopuszczalna wartość mętności znajdują się w swoim bezpośrednim sąsiedztwie. Wpływ na wysokie wartości tego parametru w tych dwóch studniach mogły mieć występujące w podłożu gliny. Wskazuje to na zależność rodzaju podłoża (czyli rodzaju skał i cząstek glebowych) na procesy filtracji wody.

Odczyn (pH) świadczy o ilości jonów wodorowych H^+ w wodzie. Najbardziej optymalne pH dla zdrowia człowieka w wodzie do spożycia powinno się mieścić w granicach 6,5-9,5 wg Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466. W żadnym punkcie pomiarowym woda nie przekroczyła powyższej granicy. W badanych próbkach odczyn pH waha się w granicach 7,70-8,27. Najwyższą wartość osiąga w próbce nr 2 (8,27), a najniższa w próbce nr 5 (7,63). Smak wody zależny jest między innymi od wartości odczynu pH. Wartości pH badanej wody sugerują, że może mieć ona mdły smak dla wartości pH powyżej 8,0 (w przypadku wszystkich badanych studni) jak również orzeźwiający dla wartości poniżej 7,5. [7]

Poprzez analizę przewodności można stwierdzić, czy w wodzie znajdują się rozpuszczone jony i w jakiej ilości. Jony te pochodzą z dysocjacji w wodzie kwasów, zasad i soli. Przewodność jest traktowana jako cecha wód naturalnych i powszechnie oznaczana

dla przybliżonej oceny ich mineralizacji i stopnia zanieczyszczenia.[8] W prawie wszystkich badanych wodach mieści ona się w zakresie 300-400 $\mu\text{S/cm}$. Najniższą przewodnością charakteryzuje się woda w studni nr 4 (273 $\mu\text{S/cm}$), a najwyższa w studnia nr 5 (525 $\mu\text{S/cm}$). Wartość graniczna przewodności według Rozporządzenia [6] nie została przekroczona w żadnym punkcie pomiarowym. Świadczy to o tym, że woda w nich nie jest silnie zanieczyszczona związkami mineralnymi, czyli nie jest silnie zmineralizowana. Na brak przekroczeń tego parametru wpływa również fakt, iż w pobliżu badanych studni kopalnych nie występuje zanieczyszczenie ściekami zarówno bytowo-gospodarczymi jak i ściekami przemysłowymi.

Utlenialność (ChZT-Mn) jest parametrem, który pozwala na określenie stopnia zanieczyszczenia badanej próbki związkami ograniczanymi (pochodzenia roślinnego i zwierzęcego). W badanych punktach pomiarowych utlenialność wahała się w granicach 2,0-3,5 mgO_2/l . Najwyższą wartość osiągnęła dla próbki nr 8 (7,1 mgO_2/l), a najniższą dla nr 3 (2,1 mgO_2/l). Przekroczenie wartości granicznych wskaźnika stwierdzono w studniach numer: 7, 8, 9. Spośród wszystkich badanych studni, wyżej wymienione mają najniższe rzędne terenu, a zwierciadło wody znajduje się na najniższej głębokości. Zatem miąższość warstwy filtracyjnej w przypadku tych studni jest najmniejsza. Wpływa to na efektywności filtracji wody przez podłoże.

Według Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466 wartości parametru stężenia azotu azotanowego (V) nie mogą przekraczać 50 $\text{mg N}_{-\text{NO}_3}/\text{l}$. W żadnym punkcie pomiarowym nie zaobserwowano przekroczenia wartości dopuszczalnych danego wskaźnika. Co więcej wartości te są bardzo niskie, tj. wynoszą poniżej 30 $\text{mgN}_{-\text{NO}_3}/\text{l}$, a dla połowy punktów pomiarowych poniżej 10 $\text{mgN}_{-\text{NO}_3}/\text{l}$. Niskie stężenie azotu azotanowego (V) świadczy o braku zanieczyszczenia wód w studniach kopalnych ściekami bytowo-gospodarczymi jak również zanieczyszczeniami pochodzącymi z pól nawożonymi nawozami azotowymi.

Źródłem azotu amonowego mogą być spływy z pól nawożonymi nawozami naturalnymi i mineralnymi, z redukcji azotanów (III) i (V), ze ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. [8] W badanych próbkach nie zaobserwowano przekroczenia wartości dopuszczalnych określonych w Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466. Ilości azotu amonowego we wszystkich badanych studniach kopalnych są bardzo niskie, nie przekraczają 0,13 $\text{mg N}_{-\text{NH}_4}/\text{l}$.

W żadnym punkcie pomiarowym nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości chlorków wg granic opisanych w Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466. Ich najwyższe stężenie występuje w wodzie pobranej ze studni nr 3 (69 mgCl/l), a najniższe ze studni nr 2 (17 mgCl/l). W większości pozostałych przypadków wartości te są poniżej 35 mgCl/l . W wodach naturalnych

ich źródłem mogą być: pokłady soli chlorkowej, ścieki bytowo-gospodarcze, spływy z ulic posypywanych solą w okresie zimowym. Aniony chlorkowe wypłukiwane są z gruntu. Według Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466 górna granica zawartości anionów chlorkowych w wodzie nie powinna przekraczać 250 mg/l. Ważne jest pochodzenie anionów chlorkowych. Na podstawie ilości związków azotu można stwierdzić, że chlorki nie pochodzą ze ścieków. Są one zanieczyszczeniami naturalnymi związanymi z zasoleniem środowiska i nie wpływają w znaczący sposób na jakość wody.

Twardość ogólna jest związana z występowaniem w wodzie rozpuszczonych soli w szczególności wapnia i magnezu. Według Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466 wartości dopuszczane powyższego wskaźnika mieszczą się w przedziale 60-500 mg/l. W trzech badanych studniach (nr 4, 8, 10) wartość tego wskaźnika przekroczyła dopuszczalną granicę. W pozostałych próbkach twardość ogólna mieści się w przedziale 295-495 mg/l. Najwyższą twardością ogólną charakteryzuje się woda w studni nr 4 (528,5mg/l), a najniższą w studni nr 1 (297,5mg/l). Do wody o średniej twardości (200-350 mgCaCO₃/l) możemy zaliczyć wodę ze studni nr 1 i 3. Woda twarda (350-550 mgCaCO₃/l) występuje w studniach nr 2, 5, 6, 7, 8, 9. Wodą bardzo twardą (>550 mgCaCO₃/l) charakteryzują się studnie nr 4 i 10. Woda twarda jest niepożądana w gospodarstwach domowych, gdyż zwiększa użycia mydła i środków piorących i powoduje powstawanie osadów na urządzeniach sanitarnych.

Żelazo w wodzie może występować w formie rozpuszczonej, koloidalnej lub jako zawiesina. Może pochodzić ze skał, gleby, ścieków, korodujących przewodów i innych elementów. Obecność żelaza w wodzie obniża jej właściwości organoleptyczne, jak również wpływa niekorzystnie na armaturę sanitarną. [9] W trakcie badań stwierdzono przekroczenie wartości żelaza określonych w Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466 we wszystkich badanych próbkach. Najniższą zawartość żelaza stwierdzono w próbce wody ze studni nr 9 (0,66 mgFe/l). Najwyższe, zbliżone wartości tego wskaźnika odnotowano w wodzie ze studni nr 3 (2,8 mg/l) i nr 8 (2,7 mg/l). W większości pozostałych próbek zawartość żelaza mieści się w przedziale 0,8-1,2 mg/l.

Razem z żelazem w wodach naturalnych zazwyczaj występuje mangan. Tylko w dwóch studniach (nr 1 i 9) zawartość manganu nie przekracza dopuszczalnej granicy określonej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku. W pozostałych badanych próbkach jego stężenie przekracza 0,05 mg/l. Najwyższe wartości (powyżej 0,1 mg/l) parametr ten osiąga w próbkach wody nr 2, 3 i 7. Mangan jest bardzo ważnym pierwiastkiem, gdyż wchodzi w skład wielu enzymów i jest niezbędnym do życia mikroelementem. Jednak jego obecność w wodzie w ilości przekraczającej 0,1mg Mn/l jest niekorzystna, gdyż może

powodować rozwój bakterii manganowych w sieci wodociągowej, zarastanie przewodów, plamy na pranej odzieży i osad na urządzeniach sanitarnych [9].

5. Regulacje prawne

W zależności od rodzaju studni istnieje bądź nie istnieje konieczność uzyskania pozwolenia wodnoprawnego. Decydującymi parametrami w tym przypadku okazuje się głębokość studni oraz ilość pobieranej wody. [10] W przypadku studni kopanych, zgodnie z art. 124 Ustawy Prawo Wodne pozwolenia wodnoprawne nie jest wymagane na wykonywanie urządzeń wodnych oraz poboru wód podziemnych na potrzeby zwykłego korzystania z wód o głębokości do 30 m oraz pobór wód powierzchniowych lub podziemnych w ilości nie przekraczającej 5 m³ na dobę. Zwykłe korzystanie z wody pokrywa zapotrzebowanie na wodę w gospodarstwie domowym i rolnictwie. Na budowę studni kopanej zezwala również Ustawa o Prawie geologicznym i górniczym, a w szczególności art. 4.

Inaczej wygląda sytuacja prawna stanu wód w studniach kopalnych. Wody te nie są objęte monitoringiem ani też inspekcjami. Związane jest to z przeznaczeniem studni kopalnej, która służy do zaspokajania potrzeb w indywidualnym gospodarstwie domowym.

6. Wnioski

1. Duży wpływ na jakość wody w studni kopanej ma położenie zwierciadła wody p.p.t. Im niżej położone zwierciadło wody w stosunku do powierzchni terenu tym większa miąższość warstwy filtracyjnej. Wpływa to korzystnie na efektywność filtracji wody i utrudnia przedostawanie się zanieczyszczeń do głębszych warstw wodonośnych.
2. Pozytywny wpływ na jakość wody ma szczelność zbiorników bezodpływowych. Ponadto na badanym obszarze nie występują szczególnie szkodliwe zanieczyszczenia z rolnictwa.
3. Na jakość badanej wody pośrednio wpływa kierunek spływu powierzchniowego od miejscowości Haćki do niżej położonych otaczających terenów.
4. Na podstawie przeprowadzonych badań możemy stwierdzić, że woda w żadnej z badanych studni nie spełniła wymagań Rozporządzenia dla wszystkich badanych parametrów.
5. Najlepszą jakość ma woda w studni nr 1 (przekroczone dopuszczalne wartości barwy i żelaza ogólnego) oraz w studni nr 9 (przekroczone dopuszczalne wartości utlenialności i żelaza ogólnego).
6. Najgorszą jakość mają wody w studniach nr 4 (przekroczone dopuszczalne wartości barwy, mętności, twardości ogólnej, żelaza ogólnego i manganu) i nr 8 (przekroczone

dopuszczalne wartości barwy, utlenialności, twardości ogólnej, żelaza ogólnego i manganu).

7. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wody w studniach kopalnych w miejscowości Haćki mają dobrą jakość. Po zastosowaniu prostych zabiegów uzdatniania mogłyby być użytkowane jako woda do spożycia spełniająca wymagania Rozporządzenia [5].

Literatura

1. Faliński J. B., Ber A., Kobyliński Z., Szymański W., Kwiatkowska-Falińska A. J., *Haćki Zespół przyrodniczo-architektoniczny na Równinie Bielskiej*, Białowieża-Warszawa, 2005
2. bazagis.pgi.gov.pl/website/cbdg/viewer.htm
3. www.geocontext.org
4. www.instsani.webd.pl
5. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417)
6. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466)
7. www.wodawdomu.pl/badanie-wody/opis-badanych-parametrow
8. www.ekologia.pl/wiedza/slowniki/slownik-hydrogeologiczny/przewodnosc-elektrolityczna-wlasciwa-wody
9. Szczykowska J. E., Siemieniuk A., *Chemia wody i ścieków Podstawy teoretyczne i praktyczne*, Białystok, 2010
10. www.wodafen.com/index.php?option=com_content&view=article&id=65&Itemid=8

inż. Katarzyna Oszczapińska¹, dr n. tech. Joanna Szczukowska²
Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: ¹katarzyna.oszczapinska@gmail.com, ²j.szczukowska@pb.edu.pl

Problematyka małej retencji wodnej na Podlasiu

Słowa klucze: *mała retencja, wody powierzchniowe, źródła zanieczyszczeń wód*

Streszczenie: W artykule przedstawiono problemy związane z funkcjonowaniem zbiorników małej retencji w województwie podlaskim. Wśród opisanych rezerwuarów znajdują się: zbiornik w Siemianówce, położony w Dolinie Górnej Narwi, zbiornik Dojlidy, będący częścią kompleksu Stawów Dojlidzkich znajdującego się w Białymstoku, zbiornik Zarzecznany, założony w gminie Gródek, zbiornik Jasionówka, najmniejszy spośród omawianych oraz zalew w Korycinie utworzony na rzece Kumiałka. Reprezentują one zlewnie zarówno typowo rolnicze, leśne, jak i rolniczo-leśne.. Analiza trudności związanych z funkcjonowaniem obiektów małej retencji została przeprowadzona na podstawie wyników badań znalezionych w literaturze. Pozwoliła ona na zestawienie najczęściej występujących problemów funkcjonowania zbiorników małej retencji w kontekście jakości wód i związanymi z nią sposobami wykorzystania tych zbiorników do celów założonych w projektach.

1. Wstęp

Jedną z bardziej istotnych kwestii poruszanych we współczesnych badaniach hydrologicznych jest spowolnienie odpływu wód ze zlewni, a więc zwiększenie zasobów wodnych kraju. Według Lwowicza zasoby wodne to „wody nadające się do wykorzystania, a zatem niemal wszystkie wody kuli ziemskiej (rzeczne, jeziorne, morskie, podziemne, glebowe, lód lodowców górskich i polarnych, para wodna w atmosferze), z wyjątkiem wody związanej wchodzącej w skład minerałów i biomasy” [1].

Całkowite zasoby wód płynących Polski wynoszą średnio 61,9 mld m³/rok. Objętość zmagazynowanych słodkich wód podziemnych w obszarze kraju szacuje się na około 6 000 mld m³. Niemal połowa (49,4%) średniego odpływu rzeczno z obszaru kraju pochodzi z drenażu wód podziemnych. Druga połowa to szybki spływ powierzchniowy powodujący zagrożenia powodziowe. System wodno-gospodarczy kraju odznacza się niewielką ilością i pojemnością zbiorników wodnych. Całkowita pojemność zbiorników retencyjnych w Polsce stanowi niecałe 6% objętości średniego rocznego odpływu z wielolecia [2]. Nie jest to wartość wystarczająca do pełnej ochrony przed powodzią i suszą, nie gwarantuje też odpowiedniego zaopatrzenia w wodę. Polska ze względu na warunki fizyczno-geograficzne jest w stanie zmagazynować 15% średniego rocznego odpływu, więc możliwy jest jeszcze znaczny rozwój systemu retencji w naszym kraju [2].

Nie odnotowano w Polsce klęsk spowodowanych brakiem wody, jakie miały miejsce na Ukrainie czy w Rosji, jednak w wielu regionach kraju występują susze atmosferyczne, hydrologiczne i glebowe, które są szczególnie dotkliwe dla rolnictwa. [3, 4]. Obszary o największym deficycie wody obejmują pas nizin środkowopolskich, na czele z Wielkopolską. Szacuje się, że w skali całego kraju niedobory obejmują 40% powierzchni państwa. Zasoby wodne kraju nie są rozmieszczone równomiernie, co może stwarzać problemy z właściwym ich zagospodarowaniem [5].

W ostatnich latach na terenie województwa podlaskiego, znacznie wzrosło zapotrzebowanie na inwestycje przyczyniające się do wzrostu atrakcyjności terenów użytkowanych rolniczo oraz ożywienie gmin pod względem turystycznym, do których niewątpliwie należy budowa zbiorników małej retencji. Równoczesna poprawa jakości wody i walorów krajobrazowych ma na celu nie tylko przyciągnięcie turystów i ukierunkowanie w stronę agroturystyki, ale także poprawę komfortu życia miejscowej ludności.

2. Zadania i formy małej retencji

Małą retencję wodną rozumie się jako działania techniczne i nietechniczne zmierzające do wydłużenia czasu obiegu wody, często z użyciem urządzeń piętrzących [6].

Do działań technicznych prowadzonych w ramach małej retencji zalicza się:

- zbiorniki zaporowe, powstające w wyniku przegrodzenia koryta rzeki i doliny zaporą, o pojemności do 5 mln m³;
- zbiorniki kopane (stawy) oraz oczka wodne (naturalne lub sztuczne), zasilane wodami podziemnymi lub doprowadzonymi z pobliskich cieków;
- zbiorniki korytowe, powstające powyżej budowli piętrzących na rzekach, gdy poziom wody spiętrzonej nie przekracza wysokości brzegów cieku;
- renaturyzację rzek, poprzez meandryzację koryt rzek uregulowanych technicznie, co powoduje spowolnienie przepływu;
- retencjonowanie wód na obiektach melioracyjnych, poprzez wprowadzenie urządzeń regulujących poziom wody i natężenie odpływu z systemu odwadniającego;
- retencjonowanie wód na obszarach zurbanizowanych, poprzez odprowadzanie wód opadowych i roztopowych z powierzchni utwardzonych na tereny infiltracyjne czy też do zbiorników retencyjnych [7].

Wśród działań nietechnicznych wyróżnić można natomiast: [6]

- **metody agrotechniczne:**

- zwiększenie retencji glebowej poprzez poprawę struktury gleb, wzrost zawartości próchnicy w glebie;
- ograniczenie spływu powierzchniowego i zwiększenie zasilania wód podziemnych poprzez poprawę stosowanie zabiegów przeciwoerozyjnych i uprawę poplonów;
- zmniejszenie ewapotranspiracja poprzez odpowiedni dobór roślin i ograniczenie parowania z powierzchni gleby;

- **metody planistyczne:**

- prawidłowe kształtowanie ładu przestrzennego obszarów wiejskich, dzięki któremu możliwe jest zahamowanie szybkiego odpływu wód opadowych i roztopowych, poprzez m.in. odpowiedni układ pól ornych, użytków zielonych i lasów, tworzenie ochronnych pasów roślinności.

Oprócz poprawy bilansu wodnego w zlewni zbiorniki pełnią inne funkcje: jako mała energetyka wodna, hodowla ryb, zapewnienie wody dla rolnictwa czy też rekreacja [6].

Ogólnie retencję można podzielić na: [8]

- krajobrazową (siedliskową);
- glebową;
- wód gruntowych i podziemnych;
- wód powierzchniowych;
- śnieżną i lodowcową (Rysunek 1).



Rysunek 1. Ogólny podział retencji

Źródło: Opracowanie na podstawie [9]

Pojemność retencji krajobrazowej, glebowej, wód powierzchniowych i podziemnych jest trudna do określenia. Ich zwiększenie wpływa na potencjalną możliwość gromadzenia wód w okresach jej nadmiaru i dłuższego przetrzymania w glebie. Procesu tego nie da się jednak regulować na bieżąco. Oprócz opisanej wyżej retencji niesterowalej, mającej na celu spowolnienie i zatrzymywanie odpływu wód ze zlewni, wyróżniono również sterowalną, do której zalicza się duże zbiorniki wodne lub podpiętrzone jeziora o zmiennym piętrzeniu wyposażone w budowlę regulacyjną. Kształtowanie małej retencji może być wspomagane przez zalesienia oraz inne zabiegi agromelioracyjne i fitomelioracyjne [8].

2.1. Rozwój małej retencji w Polsce

W Polsce wprowadzono pojęcie „mała retencja”, określające zasoby wodne zgromadzone w małych zbiornikach wodnych o pojemności do 5 mln m³ [10]. Obecnie poprzez określenie „mała retencja” rozumie się cały zestaw instrumentów dążących do zwiększenia retencyjnych zdolności zlewni [11].

Obiekty związane z małą retencją budowane były na świecie od dawna, m.in. w celach gospodarczych, obronnych oraz w celach krajobrazowych [12]. W Polsce gospodarka retencyjna rozwinęła się z budowy stawów rybnych. Kolejnym krokiem było okiełznanie wody w młynach wodnych. Rozwój tego typu obiektów został jednak silnie zahamowany poprzez likwidację większości młynów wodnych i siłowni hydroenergetycznych po II wojnie światowej [13]. Po wojnie kilkakrotnie podejmowano w Polsce działania mające na celu poprawę struktury bilansu wodnego.

Pierwszą większą akcję wspierającą małą retencję prowadzono na przełomie lat 60. i 70. ubiegłego wieku [12]. Pod koniec lat 70. rząd PRL przyjął uchwałę zalecającą odbudowę małych zbiorników i piętrzeń na rzekach. Również w tym czasie przyjęto inną uchwałę, wspierającą rozwój małej energetyki wodnej. Skutkiem przyjętych dokumentów odbudowano w latach 70. i 80. Kilkadziesiąt piętrzeń i zbiorników wodnych, z których część wykorzystywana jest do produkcji energii elektrycznej.

W dalszej kolejności podpisano porozumienie pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej a Ministrem Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa RP dotyczące współpracy w zakresie programu rozwoju małej retencji a siedem lat później podpisano kolejne porozumienie, wyrażające potrzebę rozwoju małej retencji: „w sprawie współpracy na rzecz zwiększenia rozwoju małej retencji wodnej oraz upowszechnienia i wdrażania proekologicznych metod retencjonowania wody”. Zostało ono zawarte między Ministrem Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministrem Środowiska, Prezesem Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa oraz Prezesem Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej [14].

W wyniku podpisanych umów podjęto prace nad wojewódzkimi programami rozwoju małej retencji obejmujące głównie obszary wiejskie. Szacuje się, że przyczyniło się to do zwiększenia retencji wodnej w kraju średnio o 15 mln m³ rocznie [12].

3. Wybrane obiekty małej retencji na Podlasiu

Spośród obiektów małej retencji wybudowanych w województwie podlaskim w artykule przedstawiono pięć zbiorników o różnej powierzchni, reprezentujące różne rodzaje zlewni. Zbiorniki w Dojlidach, Jasionówce i Korycinie reprezentują zlewnie typowo rolnicze, w Siemianówce typowo leśną, zaś pośrednią – rolniczo-leśną obiekt w Zarzeczanach (Rysunek 2).



Rysunek 2. Lokalizacja wybranych zbiorników małej retencji

Źródło: Zmodyfikowane za: [15]

3.1. Zbiornik Siemianówka

Zbiornik Siemianówka jest największą inwestycją hydrotechniczną w zlewni górnej Narwi. Położony jest około 75 km powyżej Narwiańskiego Parku Narodowego (Rysunek 3). Jest to typowy zbiornik nizinny o niewielkiej średniej głębokości wynoszącej 2,5 m (Tabela 1) [16].

Dorzecze zbiornika położone jest w nizinnym krajobrazie Nizy Wschodniobałtycko-Białoruskiego północno-wschodniej Polski [17]. Zbiornik Siemianówka powstał w latach 1977 – 1990 w dolinie Narwi, w pobliżu wsi Siemianówka, z zaporą czołową w pobliżu wsi Rybaki i Łuka.

Pierwotnie zbiornik ten miał pełnić trzy podstawowe zadania: [18]

1. Zgromadzić rocznie 45 mln m³ wody do nawodnień rolniczych w dolinach Górnej Narwi i Supraśli oraz na zmeliorowanym Bagnie Wizna.
2. Zagwarantować rocznie 17 mln m³ wody na potrzeby Białegostoku i Łap.
3. Zwiększyć przepływy niżówkowe w Narwi i Supraśli.

Eksploatacja zbiornika, po wzięciu pod uwagę walorów przyrodniczych terenów otaczających zbiornik Siemianówka, powinna być ukierunkowana na poprawę stosunków wodnych w dolinie górnej Narwi, szczególnie na:

- zwiększenie przepływów niżówkowych w okresie wegetacyjnym, gdy woda w rzece opada poniżej przyjętych wartości miarodajnych;
- utrzymanie możliwie naturalnego reżimu przepływu wody w Narwi;
- ograniczanie wezbrań powodziowych, które mogłyby spowodować wystąpienie szkód gospodarczych;
- stymulowanie wiosennych zalewów niezbędnych do ochrony walorów przyrodniczych doliny łęgowej [16].

Próbne piętrzenie miało miejsce w 1988 roku, zaś od stycznia 1990 roku rozpoczęto właściwe piętrzenie wody w zbiorniku [18]. Obecnie maksymalna pojemność zalewu o powierzchni 32 km² wynosi 80 mln m³ [19, 20].

Problem eutrofizacji pojawił się już kilka lat po napełnieniu [19, 20]. Postępujący z roku na rok proces użyźniania wód wynikał z naturalnie wysokiego ładunku materii organicznej w postaci substancji humusowych [21]. Było to spowodowane lokalizacją w nizinnym krajobrazie wysoczyzn peryglacialnych, zbudowanych z utworów żwirowo-piaszczystych i gliniastych, które w strefach dolin i obniżen terenu są przykryte mułami i pokrywami torfów niskich [22]. Na obszarze doliny Narwi miąższość torfowisk niskich wynosi

przeciętnie 70 cm, jednak w rejonie wsi Siemianówka osiąga nawet 170 cm [23]. Innym dość istotnym problemem związanym z powstaniem zbiornika Siemianówka są, oprócz kosztów przyrodniczych, także koszty społeczne. Budowa zbiornika doprowadziła do likwidacji pięciu wsi: Rudnia, Bołtryki, Łuka, Garbary oraz Budy, zaś 289 gospodarstw zostało wykupionych i wywłaszczonych [47].

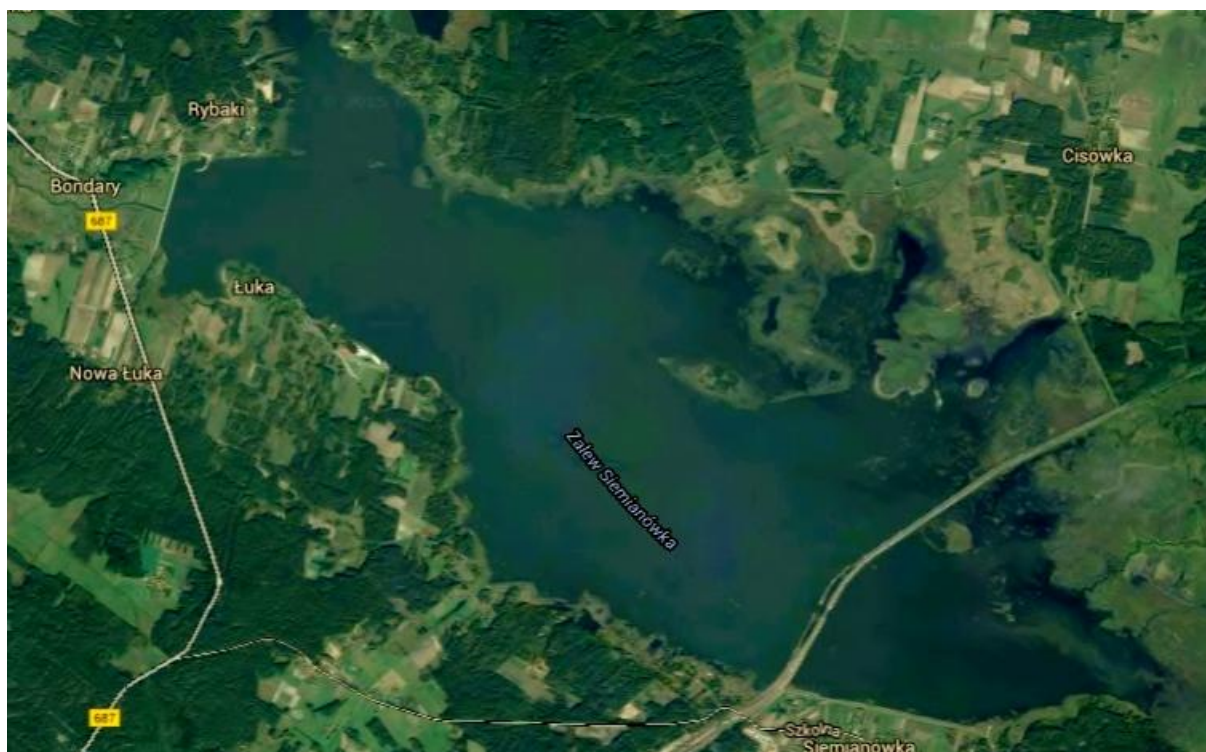
Tabela 1. Podstawowe parametry zbiornika Siemianówka

Parametr	Jednostka	Wartość
Pojemność całkowita	mln m ³	79,5
Powierzchnia zalewu	km ²	32,5
Wysokość piętrzenia	m	9,2
Średnia głębokość	m	2,5
Maksymalna długość zbiornika	km	10,0
Maksymalna szerokość zbiornika	km	4,0
Maksymalna moc elektrowni wodnej (2 turbiny Flygta)	kW	165,0
Maksymalny wydatek upustu dennego	m ³ /s	8,5
Maksymalny przełyk sztolni elektrowni wodnej	m ³ /s	2,92
Maksymalny wydatek przelewów	m ³ /s	133,6
Maksymalny łączny wydatek urządzeń do przepuszczania wody	m ³ /s	145,0

Źródło: [16]

W 1999 roku stężenia chlorofilu „a” w wodach zalewu osiągały wartości rzędu 200-300 µg/dm³, czyli ponad 10-15 krotnie powyżej dopuszczalnych norm. Fakt ten, wraz z wysoką zawartością jonów amonowych i fosforu całkowitego, doprowadził do uruchomienia procesu humoeutrofizacji wód i bardzo wysokiej produkcji pierwotnej glonów oraz sinic [21, 24]. Wpływ na taki stan rzeczy miał pośrednio dość długi czas retencji wody (3-4 miesiące), brunatne zabarwienie wody, a także promocja ryb karpiowatych w początkowych latach funkcjonowania zbiornika [21]. Istotnym problemem były podwyższone zawartości toksyn sinicowych, które miały udział w niemal całkowitym zaniku roślinności [25, 26]. Zagrożenie ze strony zbiornika było o tyle poważne, że wody wypływające z rezerwuaru, obciążone

ładunkiem sinic, trafiały do niżej położonego Narwiańskiego Parku Narodowego, a w dalszej kolejności również do zbiornika Zegrzyńskiego koło Warszawy. Dlatego też od 2000 roku rozpoczęto realizację programu rekultywacji z zastosowaniem biomanipulacji [27].



Rysunek 3. Zalew Siemianówka

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [28]

3.2. Zbiornik Dojlidy

Zbiornik małej retencji Dojlidy powstał w 1962 roku poprzez spiętrzenie rzeki Białej w miejscu stawów rybackich: Plażowego i Cygańskiego. Utworzony kompleks dwudziestu stawów różnej wielkości (Rysunek 4) stanowi własność Urzędu Miasta Białystok, zaś zarządzany jest przez MOSiR. Główny zbiornik o powierzchni 34 ha (Tabela 2) służy jako kąpielisko miejskie [29]. Obiekt zasilany jest głównie przez rzekę Białą, na której został utworzony (30% przepływu rzeki) oraz cały przepływ ciekę spod Dojlid Górnych (tj. 6 l/s) [30].

W obrębie zlewni zbiornika wyróżnić można gleby autogeniczne (obszary wysoczyzn morenowych) oraz hydrogeniczne (obniżenia terenu i doliny strumieni), z których większość podlega procesom degradacji związanej z osuszaniem przez systemy rowów melioracyjnych. Duże pokłady torfów znajdują się na północ od zbiornika, mniejsze na południe. W otoczeniu rezerwaru występują również gleby poddane antropopresji na skutek uprawy i nawożenia [30, 31].

Tabela 2. Podstawowe parametry zbiornika Dojlidy

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia zalewu	ha	34,0
Średnia głębokość	m	2,0
Maksymalna długość zbiornika	m	1170
Maksymalna szerokość zbiornika	m	370

Źródło: [31]

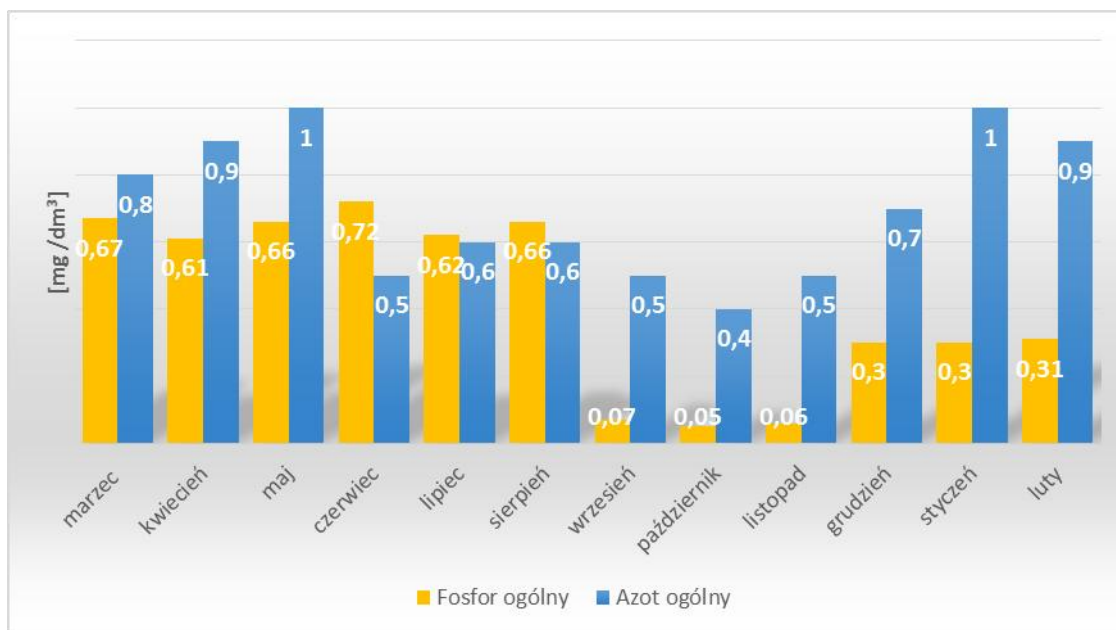
**Rysunek 4. Stawy Dojlidzkie**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [32]

Zgodnie z badaniami Szczukowskiej i Siemieniuk prowadzonymi w okresie od marca 2011 roku do lutego 2012 roku zbiornik można określić jako eutroficzny. Do oceny stanu troficzności użyto wskaźników trofii zaproponowanych przez Carlsona (1977) oraz Kratzera i Brezonika (1991), które w Dojlidach przyjmowały wartości 47,78 – 68,31 [31, 32, 33, 34]. Największy wpływ na taki stan miało stężenie fosforu ogólnego (Rysunek 4), który jest głównym czynnikiem limitującym rozwój biomasy w środowisku słodkowodnym [37]. Według Leaf'a i Chatterjee (1999) głównym źródłem fosforu jest rolnictwo – 50% oraz ścieki miejskie – 41%. W rolnictwie 34% dostawy fosforu pochodzi od żywego inwentarza, zaś 16% z nawozów [38]. Składniki pozostałe w glebie szczególnie po zbiorach roślin mogą być wymywane przez wody opadów atmosferycznych oraz infiltrację do wód podziemnych i

powierzchniowych. Także wietrzenie i rozpuszczanie minerałów fosforanowych zawartych w glebach może prowadzić do zanieczyszczania wód [48, 49]. Dużym problemem jest również wewnętrzne źródło fosforu zdeponowane w osadach dennych, którego uwalnianie uzależnione jest od temperatury, odczynu, zawartości tlenu rozpuszczonego i potencjału oksydacyjno – redukcyjnego [50, 51]. Pewną rolę w uwalnianiu biogenów z osadów dennych przypisać można również sposobowi zagospodarowania zbiornika. W przypadku Dojlid głównym celem budowy rezerwuaru było stworzenie miejsca do rekreacji dla mieszkańców Białegostoku. W okresie letnim sprzęt wodny (kajaki, łodzie żaglowe, motorówki) przyczynia się do zmacenia i mieszania mas wody, co przyczynić się może do wzrostu stężenia azotu i fosforu [52].

Biorąc pod uwagę te fakty można stwierdzić, że w zbiorniku panują sprzyjające warunki dla rozwoju glonów. Przemawiają za tym również dość wysokie stężenia azotu ogólnego (Rysunek 4), które podczas prowadzonych badań kształtowały się na poziomie 0,4 - 1 mg N/dm³. Za krytyczne jego stężenie, przy którym mocno wzrasta ryzyko zakwitów wód przyjmuje się 0,3 mg N/dm³ [33, 39].



Rysunek 5. Kształtowanie się stężenia fosforu ogólnego i azotu ogólnego w ciągu roku badań w zbiorniku Dojlidy

Źródło: Opracowanie na podstawie [33]

3.3. Zbiornik Zarzeczany

Zbiornik małej retencji Zarzeczany, zlokalizowany na terenie gminy Gródek, powstał w 2000 roku (Rysunek 6). Zalew ten zajmuje powierzchnię 8,75 ha (Tabela 3). Celem jego

budowy było magazynowanie wody wykorzystywanej w okresach jej niedoborów do nawadniania użytków rolnych. Położony jest w powiecie białostockim na terenie lekko falistym, na skraju Puszczy Knyszyńskiej. Zlewnia tego zbiornika jest w ponad połowie zagospodarowana rolniczo, resztę powierzchni stanowią użytki zielone. Zbudowana jest z gleb torfowych wykształconych z torfów niskich [40].

Tabela 3. Podstawowe parametry zbiornika Zarzeczany

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia zalewu	ha	8,75
Średnia głębokość	m	2,0
Maksymalna długość zbiornika	m	1170
Maksymalna szerokość zbiornika	m	370

Źródło: [40]

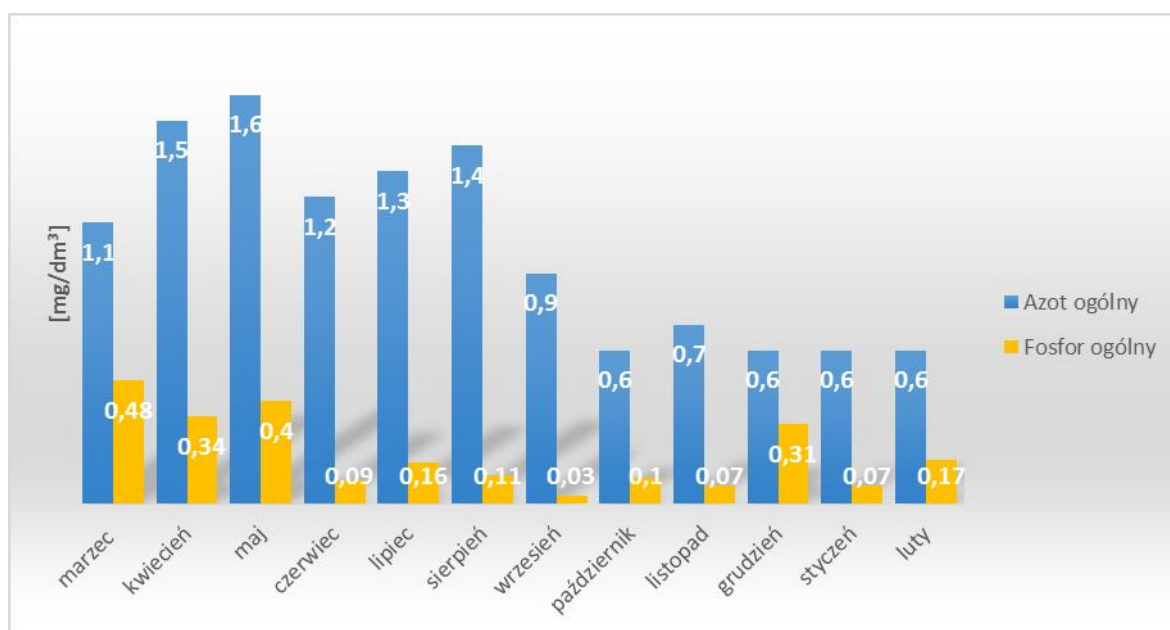


Rysunek 6. Zbiornik Zarzeczany

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [32]

Badania zbiornika Zarzeczany prowadzone od marca 2011 do lutego 2012 roku, podobnie jak w przypadku Dojlid, wskazały na eutrofizację wód. Ogólny poziom trofii przez cały rok utrzymywał się na poziomie powyżej 40, tj. 42,0 – 64,37. Również w tym zbiorniku odnotowano znaczący wpływ podwyższonej zawartości fosforu ogólnego, którego wyłączne

uwzględnienie wskazywałoby raczej na hipertrofizm (Rysunek 7). Analiza dokonana przez Grygorczuk-Petersons wskazuje na brak źródeł liniowych i punktowych zanieczyszczeń, a więc mamy do czynienia z ładunkami zanieczyszczeń dostarczonymi przez całą zlewnię zbiornika, jak i obciążenie wewnętrzne w przypadku fosforu. Szczególnie duży wzrost zanieczyszczeń obserwowano podczas okresów deszczowych, co tylko potwierdza pochodzenie zanieczyszczeń ze spływów powierzchniowych. Wysoka barwa wykryta przez Grygorczuk-Petersons wskazywać może na humusowe pochodzenie zanieczyszczeń [33, 41].



Rysunek 7. Kształtowanie się stężenia fosforu ogólnego i azotu ogólnego w ciągu roku badań w zbiorniku Zarzeczany

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [33]

3.4. Zbiornik Jasionówka

Zbiornik Jasionówka znajduje się w powiecie monieckim, w gminie Jasionówka (Rysunek 8). Podstawowe parametry obiektu przedstawiono w tabeli 4. Do jego podstawowych zadań należy magazynowanie wody i wykorzystywanie jej w okresach niedoborów oraz do celów wędkarsko-rekreacyjnych i przeciwpożarowych. Zasilany jest wodami z rowu melioracyjnego R-71/2, a także siecią drenarską gruntów wykonaną w latach 60-tych dla dawnego PGR Jasionówka. Zlewnia to w większości tereny rolnicze, użytkowane jako łąki i pastwiska. Te ekstensywnie wykorzystywane trwałe użytki zielone porastają gleby utworzone z glin i piasków zwałowych oraz piasków i żwirów sandrowych. Gleby te reprezentują klasy bonitacyjne IVb, V i VI [42].

Tabela 4. Podstawowe parametry zbiornika Jasionówka

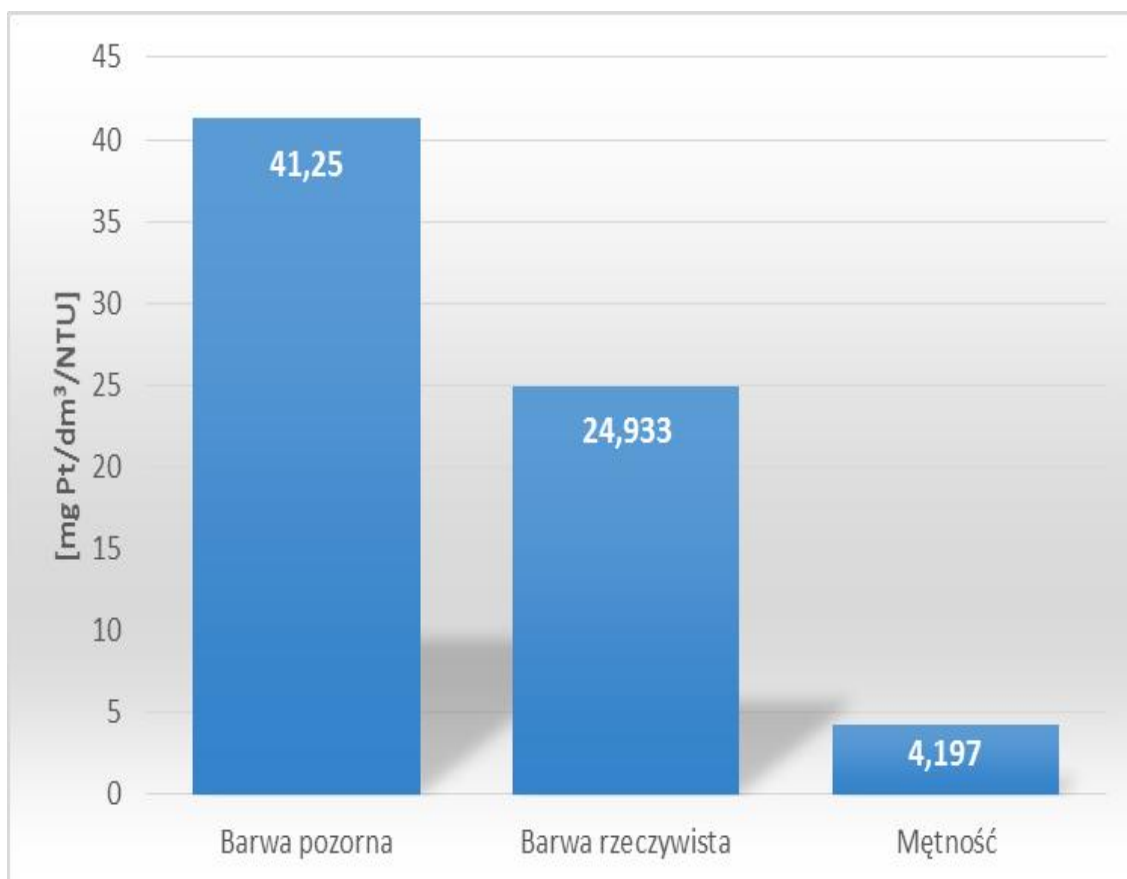
Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia zalewu	ha	2,03
Średnia głębokość	m	2,0
Maksymalna długość zbiornika	m	220
Maksymalna szerokość zbiornika	m	150

Źródło: [42]

Rysunek 8. Zbiornik Jasionówka
Źródło: Opracowanie na podstawie [32]

Badania wód zbiornika prowadzone przez Szczykowską i Siemieniuk od grudnia 2008 do grudnia 2009 roku wskazały na wpływ presji antropogenicznej, przejawiający się zwiększoną barwą i mętnością pobieranych próbek wody, szczególnie w okresie wiosenno-letnim. Świadczyć to może o dopływie wód zawierających wylugowane z gleb substancje humusowe czy też o obecności związków żelaza i manganu. Presja ta spowodowana była eksploatacją rekreacyjno-turystyczną zbiornika oraz zabiegami agrotechnicznymi prowadzonymi w obrębie zlewni. Na podstawie analizy zmian wartości barwy i mętności w trzech punktach pomiarowo-kontrolnych, rozmieszczonych wzdłuż zbiornika zgodnie z kierunkiem płynięcia wody, stwierdzono procesy samooczyszczania w rezerwuarze (Rysunek 9) [43].

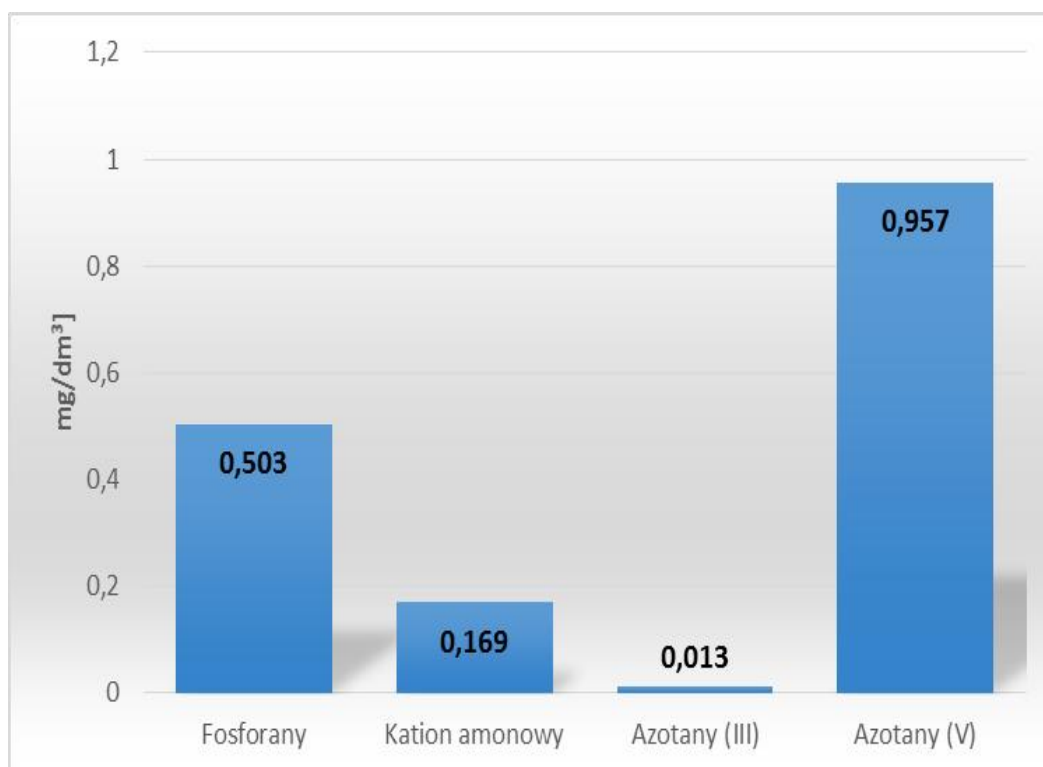
Badania prowadzone rok wcześniej, w okresie od kwietnia 2007 do marca 2008 roku, również wskazały na niewielkie wartości stężeń jonów amonowych, azotanów (III) oraz azotanów (V). Wskaźnikiem obniżającym najbardziej jakość wód były, podobnie jak podczas późniejszych badań, stężenie jonów fosforanowych [44].



Rysunek 9. Średnia zawartość barwy pozornej, rzeczywistej oraz mętności w próbkach wody pochodzących ze zbiornika Jasionówka

Źródło: Opracowanie na podstawie [43]

W trakcie roku prowadzonych badań zaobserwowano zmiany sezonowe zawartości biogenów związane z cyklem życia organizmów wodnych. Odnotowano niekorzystny wpływ wód zbiornika na jakość wody w cieku, spowodowany zwiększonym stężeniem fosforanów na odpływie, zaś niższym w środkowej części zalewu (Rysunek 10). Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku jonów amonowych, azotanów (V) oraz azotu Kjeldahla, których stężenia wzrastały wraz z przepływem wód przez akwen.



Rysunek 10. Średnie stężenia biogenów oznaczone w próbkach wody pochodzących ze zbiornika Jasionówka

Źródło: Opracowanie na podstawie [43]

3.5. Zbiornik Korycin

Zbiornik małej retencji w Korycinie powstał w 2002 roku na rzece Kumiałka, w celach rekreacyjno-sportowych, retencyjnych, a także przeciwpowodziowych (Rysunek 11).



Rysunek 11. Zbiornik w Korycinie

Źródło: Opracowanie na podstawie [32]

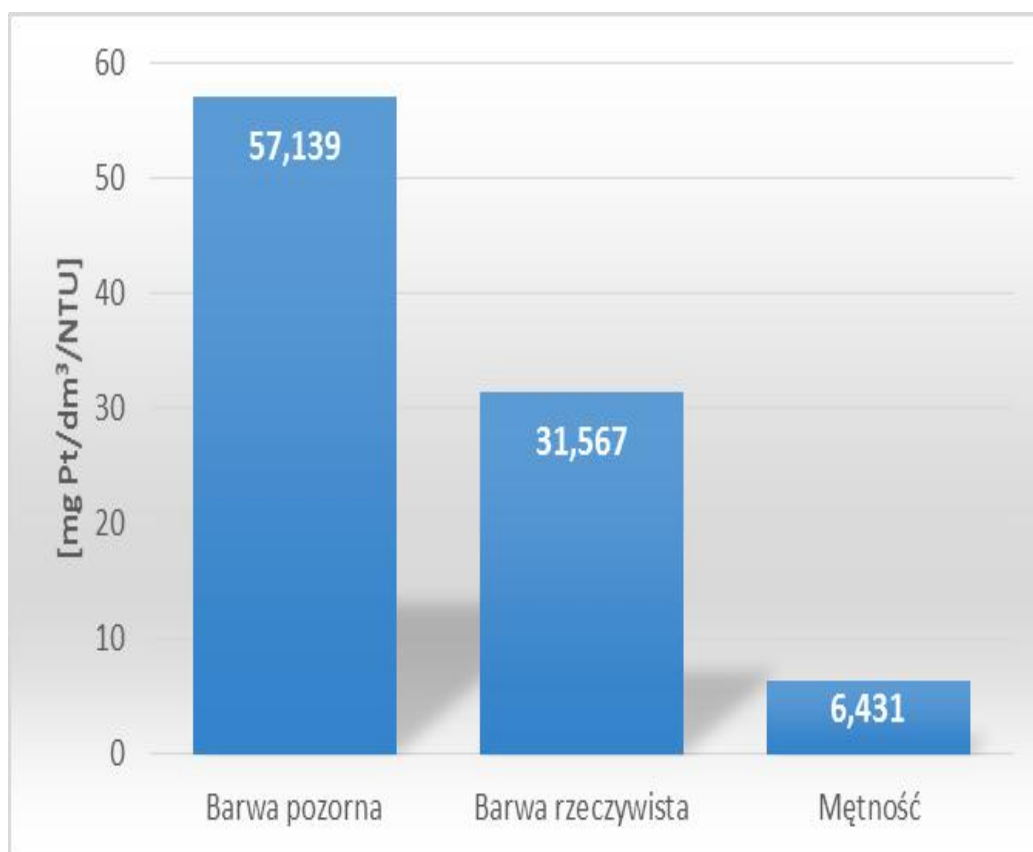
W bezpośrednim sąsiedztwie ulokowano dwudziestohektarowy teren przeznaczony pod turystykę, rekreację i usługi hotelarsko-gastronomiczne [43]. Podstawowe parametry zbiornika przedstawiono w tabeli 5. Największą powierzchnię zlewni bezpośredniej zbiornika pod względem typologicznym zajmują gleby brunatne, gleby pseudobielicowe, oraz czarne ziemie i mady w dolinach rzecznych

Badania jakości wód zbiornika Korycin prowadzone były od grudnia 2008 do grudnia 2009 roku. Analiza zmian wartości barwy i mętności, w przeciwieństwie do zbiornika w Jasionówce, nie potwierdziła zachodzenia procesów samooczyszczania wód. (Rysunek 12) [43].

Tabela 5. Podstawowe parametry zbiornika Korycin

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia zalewu	ha	6,8
Średnia głębokość	m	1,65
Maksymalna długość zbiornika	m	420
Maksymalna szerokość zbiornika	m	200
Długość linii brzegowej	m	1000
Objętość	tys. m ³	81

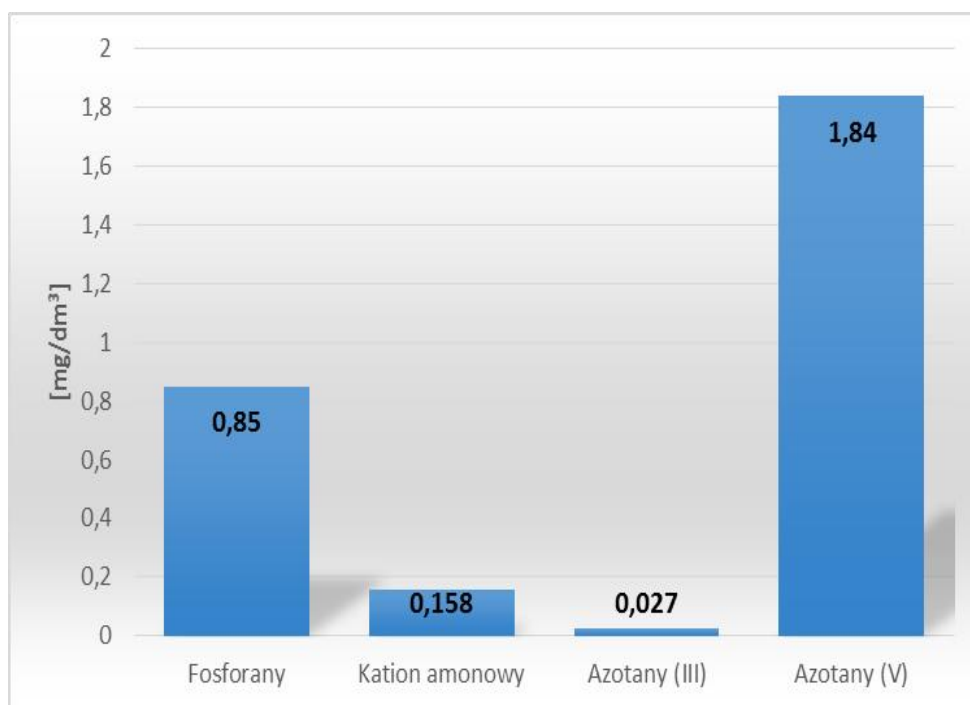
Źródło: [43]



Rysunek 12. Średnia zawartość barwy pozornej, rzeczywistej oraz mętności w próbkach wody pochodzących ze zbiornika Korycin

Źródło: Opracowanie na podstawie [43]

Podobnie jak w przypadku barwy i mętności, stężenia jonów fosforanowych również potwierdziły brak zachodzących procesów samooczyszczania. Jak pokazały badania Szczykowskiej i Siemieniuk zawartość fosforanów, w stosunku do wód dopływających, była wyższa o 15% w środkowej części zbiornika i aż 30% wyższe na odpływie. Źródłem wysokiego stężenia jonów fosforanowych mogło być obciążenie wewnętrzne zbiornika, mogące przyczyniać się do rozwoju procesu eutrofizacji. Oprócz fosforanów w próbkach wody oznaczano również zawartość jonów amonowych, azotanów (V) i azotu Kjeldahla (Rysunek). Średnie stężenia omawianych wskaźników były najniższe na dopływie i rosły zgodnie z kierunkiem płynięcia wody przez zbiornik. Stwierdzono podatność zbiornika na degradację, zwłaszcza biorąc pod uwagę parametry morfometryczne, zagospodarowanie zlewni oraz ładunki dopływających zanieczyszczeń [43].



Rysunek 13. Średnie stężenia biogenów oznaczone w próbkach wody pochodzących ze zbiornika w Korycinie

Źródło: Opracowanie na podstawie [43]

Na podstawie przeprowadzonych badań określono zbiornik w Korycinie jako podatny na degradację, zarastanie i okresowo niekorzystny wpływ wód na jakość cieku zasilającego, głównie ze względu na małą głębokość i rolniczy charakter zlewni. Również brak pasów zadrzewień i zakrzewień wokół krawędzi zbiornika pełniących funkcję bariery zabezpieczającej przed dopływem zanieczyszczeń powierzchniowych zwiększa skłonność do degradacji [43,44].

4. Podsumowanie

Analiza doboru parametrów zbiornika czy też jego lokalizacji na etapie projektowania może okazać się kluczem do wyjaśnienia przyczyn problemów zaistniałych w okresie eksploatacji.

Wśród najczęstszych błędów powstających przy budowie zbiornika wyróżnić można:

- zbyt małą głębokość zbiorników, która ogranicza bądź całkowicie wyklucza istnienie stratyfikacji wód; (wszystkie spośród opisanych w artykule zalewów);
- niewystarczającą częstotliwość wymiany wody w rezerwarze;
- lokalizację w zlewni będącej źródłem dużych ładunków zanieczyszczeń: torfowiska w przypadku zbiornika w Dojlidach i Siemianówce czy też tereny typowo rolnicze w przypadku Zarzeczan.

Lokalizacja zbiorników w zlewniach typowo rolniczych często podyktowana jest chęcią wykorzystania wód do nawodnień roślin uprawnych, a także jako wodopoje dla zwierząt hodowlanych. Z jednej strony w otoczeniu takiego obiektu wzrasta bioróżnorodność, a zwykle monotonny krajobraz rolniczy wzbogaca się. Z drugiej strony zbiornik taki może być bardzo podatny na degradację, co ogranicza możliwości jego wykorzystania zgodnie z pierwotnymi zamierzeniami. Zagrożenie degradacją wzrasta w zlewniach charakteryzujących się intensywnym użytkowaniem, szczególnie gdy w okolicy znajdują się gospodarstwa hodowlane wykorzystujące pasze bogate w azot i fosfor. Według Forsberga (1998) intensywna produkcja zwierzęca daje efekt zbliżony do oddziaływania obszarów miejskich. Zanieczyszczenia pochodzące z terenów rolniczych wykazują różne właściwości, a większość z nich cechuje się wysokimi ładunkami związków biogennych o silnym działaniu eutrofizującym [37, 45].

Poza problemem z jakością wody w samym zbiorniku dochodzi negatywny wpływ na ciek zasilający. Taką sytuację zaobserwowano w mniejszym lub większym stopniu we wszystkich wyżej opisanych zbiornikach. Nie wykazywały one zdolności samooczyszczania, a wręcz powodowały emisję dodatkowych ładunków zanieczyszczeń, np. fosforu z osadów dennych.

Dość szybko pojawiające się zjawisko eutrofizacji, nawet w kilka lat po wybudowaniu zbiornika, tak jak w przypadku zbiornika Siemianówka, poddaje w wątpliwość sens budowy takich obiektów bez uwzględnienia konieczności systematycznej kontroli ich jakości oraz znacznych nakładów finansowych niezbędnych do rekultywacji. Już na etapie projektowania powinny zostać podjęte działania eliminujące lub w znaczny sposób ograniczające postępującą degradację wód. Eutrofizacja jest najistotniejszym antropogenicznym czynnikiem naruszającym prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów wodnych. Im mniejszy zbiornik tym większy wpływ obciążenia substancjami pochodzącymi ze zlewni na jakość wody w zbiorniku. Ważna okazuje się redukcja ładunku związków biogennych, która w późniejszym okresie eksploatacji byłaby wymuszona poprzez pogarszające się właściwości wody. Miejsc nadających się pod budowę zbiornika małej retencji jest niewiele, dlatego tak ważne są przemyślane działania, wykluczające powstanie uciążliwych dla środowiska obiektów. Im większy udział pól uprawnych w zlewni przy niewielkich ilościach terenów leśnych tym większy dopływ składników pokarmowych, a co za tym idzie większe ich stężenia oznaczane w wodzie. W wyniku spowolnionego przepływu wody przez zbiornik retencyjny następuje gromadzenie się materiału doprowadzonego przez rzekę. Sedymentujące osady stanowią mieszaninę związków organicznych i mineralnych gromadząc się przed przegrodą.[46]

Analiza zbiorników wybudowanych w różnych latach (w Dojlidach – 1962 rok,

w Korycinie – 2002 rok) wskazuje na podobne, powtarzające się problemy, które z biegiem lat nie były uwzględniane przez projektantów tychże obiektów. Konsekwencje zarówno budowy jak i późniejszego funkcjonowania zbiorników retencyjnych mogą mieć oddziaływanie nie tylko pozytywne ale często także negatywne na środowisko. Istotnym problemem okazały się ładunki obszarowe, które przyjmują niekiedy rolę głównego źródła zanieczyszczeń wód i wymuszają dodatkowe nakłady finansowe związane z przeciwdziałaniem postępującej degradacji analizowanych obiektów.

5. Wnioski

1. W omawianych zbiornikach wodnych odnotowano procesy eutrofizacji o różnym nasileniu, związane z wysokim ładunkiem biogenów dostarczanych do zbiornika, głównie ze zlewni.
2. Opisane obiekty małej retencji wykazują sezonowe pogarszanie jakości wód, w związku z czym wymagają przeprowadzenia zabiegów rekultywacji.
3. Brak zachodzących procesów samooczyszczania, związanych z małą głębokością zbiorników, ich parametrami morfometrycznymi oraz lokalizacją, prowadzi do zanieczyszczania cieków przez nie przepływających.
4. Przed określeniem zadań, jakie zbiornik małej retencji ma pełnić, należy szczegółowo przeanalizować charakter zlewni ze szczególnym uwzględnieniem ewentualnych źródeł zanieczyszczeń, ograniczających perspektywiczne możliwości spełnianie niektórych celów budowy.

Literatura

1. Lwowicz M.: *Zasoby wodne świata*, PWN, Warszawa 1979.
2. *Diagnoza aktualnego stanu gospodarki wodnej. Załącznik 1 Do Projektu Polityki wodnej państwa 2030 (z uwzględnieniem etapu 2016)*, Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, 2010.
3. Kowalczak P., Farat R., Kępińska-Kasprzak M.: *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji*, Materiały Badawcze IMGW, Warszawa 1997, s. 176.
4. Okruszko H.: *A woda płynie do morza*, Nauka i Przyszłość 9/1997, s. 28-29.
5. Kowalczyk P., Farat R., Kępińska-Kasprzak M.: *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji*, Materiały badawcze, IMGW, Warszawa 1997.
6. Mioduszeński W.: *Mała retencja: ochrona zasobów wodnych i środowiska naturalnego: poradnik*, Wydawnictwo IMUZ, Falenty 2003.

7. Kardeł I., Kupczyk P., Mioduszeński W., Mitraszeńska-Ostapowicz A., Okruszko T., Pchalek M.: *Mała retencja. Planowanie, realizacja, eksploatacja. Poradnik Polskiego Komitetu Globalnego Partnerstwa dla Wody*, Wydawnictwo BIGRAF, Warszawa 2011.
8. Mioduszeński W. : *Mała retencja i polityka melioracyjna [w:] Użytkowanie a ochrona zasobów wód powierzchniowych w Polsce*, Zeszyty Naukowe Nr 17. Kom. Nauk. Człowiek i Środowisko, PAN, Warszawa 1997.
9. Mioduszeński W.: *Ochrona i kształtowanie zasobów wodnych w krajobrazie rolniczym*, Wydawnictwo IMUZ, Falenty 1999.
10. Dziewoński Z.: *Gospodarka na zbiornikach wiejskich*, Gosp. Wod. Z. 3. 1971.
11. Mioduszeński W.: *Ochrona i kształtowanie zasobów wodnych w małych rolniczych zlewniach rzecznych*, Materiały Informacyjne, 25, IMUZ, Falenty 1994, s. 35.
12. Kowalewski Z.: *Realizacja programów małej retencji w Polsce*, Zeszyty Naukowe AR nr 502, Inżynieria Środowiska XII, s. 195-210, Wrocław 2004.
13. Mikulski Z.: *Wzrost retencji zbiornikowej w Polsce*, Gospodarka wodna 3/2001, s. 110-113.
14. Radczuk L., Olearczyk D.: *Małe zbiorniki retencyjne jako element poprawy bilansu wodnego zlewni użytkowanej rolniczo*, Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, Inżynieria Środowiska, z. 23/2002, s. 139-148.
15. http://pl.wikipedia.org/wiki/Wojew%C3%B3dztwo_podlaskie [dostęp: 30.01.2015r.]
16. *Gospodarowanie wodą w łęgowej dolinie Górnej Narwi*, praca zbiorowa pod redakcją Waldemara Mioduszeńskiego, Wydawnictwo IMUZ. Falenty 2002.
17. Kondracki J.: *Geografia regionalna Polski*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
18. Górniak A. i in.: *Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990 – 2004 i jego rekultywacja pod redakcją Andrzeja Górniaka*, Zakład Hydrobiologii, Uniwersytet w Białymstoku, Białystok 2006.
19. Górniak A., Jekatierynczuk-Rudczyk E.: *Limnology of the Siemianówka dam reservoir (eastern Poland). 1. Environmental conditions*, Acta Hydrobiol., 1995, 37, 1-9.
20. Górniak A., Jekatierynczuk-Rudczyk E.: *Limnology of the Siemianówka dam reservoir (eastern Poland). 2. Seasonal and horizontal differentiation of water chemistry*, Acta Hydrobiol., 1995, 37, 11-20.
21. Górniak A.: *Substancje humusowe i ich rola w funkcjonowaniu ekosystemów słodkowodnych*, Diss. Univ. Varsoviensis, Białystok 1996, 448, 151 ss.
22. Musiał A.: *Studium rzeźby glacialnej północnego Podlasia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 1992, s. 203.

23. Bok G.: *Siemianówka zaporowy zbiornik na Podlasiu (Górna Narew). Ocena jakości wody zbiornika i zlewni 1991-1994*, WIOŚ, Białystok 1995, 51 ss.
24. Górniak A., Grabowska M.: *Primary production of phytoplankton in newly constructed lowland reservoir in eastern Poland*, International Rev. Hydrobiol., 1998, 83, 307-310.
25. Tarczyńska M., Zalewski M.: *Toksyczność zakwitów sinic w zbiornikach zaporowych w Polsce. Materiały XVIII Zjazdu Hydrobiologów Polskich*, Białystok 2000, 270.
26. Jurkiewicz-Karnkowska E.: *Mollusc communities in a humic dam reservoir (Siemianówka, Eastern Poland): diversity and abundance*, Pol. J. Ecol. 1999, 47, 307-322.
27. Górniak A., Wiśniewolski W., Kornijów R.: *Próba rekultywacji zbiornika Siemianówka*. W: A. Giziński i Sz. Burak (red), *Ochrona i rekultywacja jezior*, Materiały IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Przysiek 2000, 163-171.
28. Google Maps 2015® [dostęp: 29.01.2015r.]
29. *Instrukcje utrzymania i eksploatacji zbiornika retencyjno-rekreacyjnego Dojlidy miasta Białystok*, wyk. Mgr inż. Stefan Rola na zlecenie MOSiR Białystok, marzec 2002.
30. Kwiatkowski W., Gajko K.: *Ekofizjografia Białegostoku*, opracowanie wykonane na zlecenie Prezydenta Miasta Białegostoku, Białystok 2011.
31. Kwiatkowski W.: *Kompleksowa ocena warunków ekofizjograficznych głównych ciągów ekologicznych miasta Białystok, obejmująca tereny dolin rzek Białej, Bażantarki i Dolistówki wraz z ich strefami krawędziowymi*, Opracowanie wykonane na zlecenie Zarządu Miasta Białystok, 1993.
32. Geoportal 2
33. Siemieniuk A., Szczykowska J., Wawrentowicz D.: *Porównanie stanu troficznego zbiorników Dojlidy i Zarzeczany*, Instal 4/2013, s. 42-44.
34. Carlson R. E., Simpson J.: *A Trophic State Index*, A Coordinator's Guide To Volunteer Lake Monitoring Methods North American Lake Management Society, 96 pp.
35. Carlson R. E.: *A trophic state index for lakes*, Limnology and Oceanography 1997, vol. 22 (2).
36. Kratzer C. R., Brezonik P. L.: *Carlson-type trophic state index for nitrogen in Florida Lakes*, Water Research Bull 1981, vol. 17.
37. Bieroński J.: *Zbiorniki małej retencji – problemy funkcjonowania*, Problemy Ekologii Krajobrazu vol. 17, Wrocław 2005.
38. Leaf S. S., Chatterjee R.: *Developing a strategy on eutrophication*, Water Science and Technology 39/1999, 12, s. 307-314.

39. Neverova-Dziopak E.: *Podstawy zarządzania procesem eutrofizacji antropogenicznej*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
40. Materiały udostępnione przez Urząd Gminy Gródek, Chocian G. i współautorzy, Program Ochrony Środowiska dla Gminy Gródek na lata 2008-2011. Opracowanie wykonane na zlecenie Urzędu Gminy Gródek, 2008.
41. Grygorczuk-Petersons E. H.: *Wpływ opadów atmosferycznych na skład wód zbiornika wodnego Zarzeczany woj. podlaskie*, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Nr 5/2008, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, s. 129-137.
42. Materiały niepublikowane, udostępnione przez w Urzędzie Gminy Jasionówka.
43. Szczykowska J., Siemieniuk A.: *Znaczenie zbiorników retencyjnych na terenach rolniczych oraz jakość ich wód*, Inżynieria Ekologiczna nr 26, 2011, s. 103-111.
44. Szczykowska J., Siemieniuk A.: *Ocena jakości wód w wybranych zbiornikach małej retencji województwa podlaskiego*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich Nr 5/2008, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, s. 5-12.
45. Forsberg C.: *Which policy can stop large scale eutrophication?*, Water Science and Technology, 37/1998, vol. 3, s. 193-200.
46. Szczykowska J., Siemieniuk A., Wiater J., *Agricultural pollution and water quality in small retention reservoir in Korycin*, J.col.Eng. Vol. 16, nr 1 (2015), s. 141-146
47. <http://www.euro-net.pl/~saint/as/historia.htm>
48. Dojlido J. R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 1995
49. Kajak Z.: *Hydrobiologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
50. Kentzer A.: *Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii*, Rozprawa habilitacyjna, Wydawnictwo UMK, Toruń 2001.
51. Perkins R. G., Underwood G. J. C.: *The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate*, Wat. Res., no 35(6), 2001, p. 1399-1406.
52. <http://www.miejskoaktywni.pl/s,plaza-miejska-dojlidy,14.html#/home>

mgr inż. Ewa Szatyłowicz¹, dr inż. Anna Siemieniuk
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: ¹e.szatylowicz@doktoranci.pb.edu.pl

Ocena realizacji programów małej retencji w województwie podlaskim

Słowa klucze: zasoby wodne, zbiornik retencyjny, mała retencja, woj. podlaskie, budowa obiektu wodnego

Streszczenie: Rozwój małej retencji, mający na celu poprawę stosunków wodnych, nastąpił po podpisaniu dwóch porozumień: w 1995 roku i w 2002 roku dotyczących współpracy między Ministerstwem Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej a Ministerstwem Ochrony Środowiska. Porozumienia zobowiązywały obie strony do tworzenia wojewódzkich programów małej retencji i programów chroniących przed suszą uwzględniając odbudowę, modernizację oraz budowę nowych obiektów magazynujących wodę. Wpływ na rozwój małej retencji wodnej miało także wejście Polski do Unii Europejskiej i zobowiązanie się do spełniania postulatów Dyrektywy Wodnej. Na skutek realizacji Programu Małej Retencji wodnej oraz innych dokumentów uwzględniających budowę, czy odbudowę obiektów wodnych w województwie podlaskim powstało ponad 20 zbiorników. Według IMiGW województwo podlaskie zostało zaklasyfikowane do strefy małych i średnich potrzeb związanych z małą retencją. Jednakże wielofunkcyjność zbiorników retencyjnych przekonuje o celowości ich budowy na tyle, iż są coraz częściej odnawiane i tworzone. Mała retencja jest tematem coraz częściej poruszanym, dlatego dość istotną kwestią są możliwości i perspektywy jej rozwoju. Celem pracy była ocena i przedstawienie rozwoju małej retencji wodnej w województwie podlaskim. Podstawą pracy była analiza planów rozwoju i materiałów udostępnionych przez urzędy poszczególnych gmin województwa podlaskiego.

1. Wstęp

Zdolność retencyjna zbiornika zaporowego wynika nie tylko z jego pojemności. Piętrzenie wody w cieku powoduje podwyższenie poziomu wód gruntowych na terenach przyległych. Oddziaływanie pojedynczego małego zbiornika na przepływ w cieku i zasoby wodne przyległych obszarów jest stosunkowo niewielkie. Natomiast duża ilość takich zbiorników oddziaływanie może już być znaczące i może odgrywać znaczącą rolę w zasobach wodnych zlewni [1]. Budowa małych zbiorników nie stoi w sprzeczności z budową większych, wielofunkcyjnych zbiorników zaporowych. Znaczenie małych zbiorników na terenach górskich gdzie mała pojemność wodonośna nie jest w stanie odbierać nagłych i dużych ilości wody w ciekach, jest mocno ograniczone. Również budowa małych zbiorników jako obiektów dla zaspokojenia potrzeb ludności i wymagań co do ilości i jakości wody stawianych przez przemysł nie zawsze zdaje egzamin [2]. Dlatego też role i zadania zbiorników są dostosowywane do wielkości zbiornika i jego zasobności w wodę. Małe zbiorniki wodne mają

duże znaczenie gospodarcze, hydrologiczne i przyrodnicze. Niekorzystny wpływ na strukturę bilansu wodnego jak i na jakość wody mają przyspieszenie obiegu wody w przyrodzie i coraz to większe stężenie zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Niezbędne jest więc podejmowanie działań mających na celu zmniejszenie spływów powierzchniowych zanieczyszczeń do wód. Dlatego też jedną z najlepszych metod poprawy struktury bilansu wodnego, jak i jakości wody w rzekach jest budowa jak największej ilości zbiorników małej retencji.

Jak już wspomniano wcześniej zbiorniki wodne odgrywają dużą rolę gospodarczą, społeczną i przyrodniczą, a sposób i możliwość wykorzystania zależy od rodzaju i wielkości zbiornika. W zależności od konstrukcji i budowy, czy też sposobu eksploatacji, zbiorniki małej retencji mogą pełnić wiele funkcji, a najważniejsze z nich to [3]:

- poprawiają stosunki wodne na obszarach leśnych i rolnych, niwelują skutki ewentualnych nadmiernych odwodnień, spowalniają odpływ wody do rzek,
- poprawiają jakość wody - zbiorniki porośnięte roślinnością spełniają rolę biofiltrów oczyszczających wody napływające z obszarów rolniczych, efektywność oczyszczania wody ze związków biogenych oraz pestycydów jest duża,
- chronią przed erozją - poprzez osadzanie się części stałych w zbiornikach, spowolnienie przepływu wody, a co za tym idzie ograniczenie procesu erozji wodnej,
- chronią przed powodzią i suszą - zbiorniki magazynują wodę spływającą po powierzchni terenu, zmniejszając falę powodziową, natomiast woda ze zbiorników zasila rzeki w okresach niżówkowych,
- zwiększają zasoby wód podziemnych - woda filtrująca ze zbiornika w podłoże zasila warstwę wodonośną zwiększając zasoby wód gruntowych,
- zaspokajają potrzeby wodne - woda retencjonowana w zbiorniku może być wykorzystana do nawodnień rolniczych i leśnych oraz innych celów gospodarczych,
- poprawiają estetykę - stawy i zbiorniki łącznie ze śródpolnymi kępami i pasami drzew i krzewów są istotnym elementem prawidłowo i estetycznie ukształtowanych obszarów wiejskich,
- zwiększają biologiczną różnorodność - rozwijająca się roślinność wodna tworzy siedliska odpowiednie dla wielu gatunków ryb, ptaków i innych zwierząt dzikich,
- tworzą dogodne warunki do rekreacji - zbiorniki mogą być wykorzystywane przez amatorów wędkarstwa oraz stanowić bazę łowiecką, jak i stanowić miejsca wypoczynku i kąpieliska.

W przypadku obiektów wielofunkcyjnych niezbędne jest ustalenie zasad gospodarowania zasobami wody. Najczęściej z uwagi na stosunkowo nieduże pojemności zbiorników wykonywanych w ramach programu małej retencji wystarczy ustalenie hierarchii ważności zaspokajania potrzeb potencjalnych użytkowników oraz określenie podstawowych ograniczeń dostępu do akwenu, sposobu użytkowania wód, ekstremalnych poziomów piętrzenia, czy też wartości przepływu nienaruszalnego.

Celowość budowy zbiorników jest ściśle związana z funkcjami pełnionymi przez zbiorniki małej retencji. Obiekty małej retencji na terenie województwa podlaskiego są obiektami niewielkimi, ich powierzchnia stanowi przeważnie od kilku do kilkudziesięciu ha. Pełnią one wiele różnych funkcji. Wielofunkcyjność obiektów podyktowana jest aspektami ekonomicznymi i opłacalnością utrzymania takiego zbiornika. Funkcje rolnicze, przyrodnicze, ochronne stanowią źródło wody dla wielu ekosystemów regionu, jakże ważnego dla całej Polski. Region o niepowtarzalnych walorach przyrodniczych stanowi źródło wiedzy jak i wartości przyrodniczych, których ochrona powinna być priorytetem dla obecnych i przyszłych pokoleń. Stanowi to o wartościach turystycznych regionu, a dobrze utrzymane obiekty przyciągają turystów.

2. Program małej retencji

Pod pojęciem „małej retencji wodnej” rozumie się wszelkie działania techniczne i nietechniczne, których celem jest wydłużenie czasu odpływu wód ze zlewni, poprzez ich gromadzenie tzw. retencjonowanie w różnego rodzaju obiektach, a także w środowisku biotycznym i abiotycznym [4,5,6]. Do tzw. działań nietechnicznych powiększających zdolności retencyjne zlewni zalicza się odpowiednie jej kształtowanie i użytkowanie, poprzez zalesianie terenów niewykorzystywanych rolniczo i zdegradowanych, tworzenie odpowiedniego układu pól ornych, użytków zielonych i lasów, stosowanie właściwych zabiegów agrotechnicznych. Do działań technicznych w ramach małej retencji zaliczamy [6]:

- zbiorniki zaporowe, powstające w wyniku przegrodzenia koryta rzeki i doliny zaporą, o pojemności do 5 mln m³;
- zbiorniki kopane (stawy) oraz oczka wodne (naturalne lub sztuczne), zasilane wodami podziemnymi lub doprowadzonymi z pobliskich cieków;
- zbiorniki korytowe, powstające powyżej budowli piętrzących na rzekach, gdy poziom wody spiętrzonej nie przekracza wysokości brzegów cieku;

- renaturyzację przesuszonych mokradeł, poprzez likwidację rowów i/lub budowę odpowiednich budowli piętrzących na sieci rowów odwadniających;
- renaturyzację rzek, poprzez zakola koryt rzek uregulowanych technicznie, co powoduje spowolnienie przepływu, a często również podniesienie poziomu wód rzecznych;
- retencjonowanie wód na obiektach melioracyjnych, poprzez wprowadzenie urządzeń regulujących poziom wody i natężenie odpływu z systemu odwadniającego;
- retencjonowanie wód na obszarach zurbanizowanych, poprzez oprowadzanie wód opadowych i roztopowych z powierzchni utwardzonych na tereny infiltracyjne i / lub do zbiorników retencyjnych.

Obiekty małej retencji (OMR) wpływają przede wszystkim na poprawę struktury bilansu wodnego zlewni. W wyniku zmniejszenia udziału szybkiego odpływu powierzchniowego na rzecz znacznie wolniejszego odpływu gruntowego następuje obniżenie przepływów maksymalnych i podniesienie przepływów niżówkowych. Zmiany te wpływają więc na zmniejszenie częstości występowania oraz łagodzenie przebiegu zjawisk ekstremalnych – zarówno powodzi jak i susz. Należy jednak podkreślić, że na efektywność OMR w tym zakresie ma wpływ wiele elementów, przede wszystkim liczba i zróżnicowanie obiektów oraz ich przestrzenne usytuowanie w zlewni. Pojedynczy obiekt zwykle nie będzie miał istotnego znaczenia przeciwpowodziowego nawet w małej zlewni [6].

Programy małej retencji zostały zainicjowane porozumieniem z 21 grudnia 1995 roku. Na mocy porozumienia zostały opracowane wojewódzkie programy rozwoju małej retencji. Wskazano w nich miejsce i sposób wykonania głównie małych zbiorników i piętrzeń [7]. Uwzględniono również priorytety w skali całego kraju i podzielono go na strefy pilności wykonywanych działań:

- I strefa – o najpilniejszych potrzebach rozwoju małej retencji, wynikających z niekorzystnych warunków klimatycznych i potrzeby poprawy stosunków wodnych (województwa: lubuskie, wielkopolskie, lubelskie),
- II strefa- o dużych potrzebach rozwoju małej retencji, gdzie występują korzystne warunki klimatyczne a jednocześnie duże potrzeby rolnictwa, przemysłu i gospodarki komunalnej (województwa: łódzkie, mazowieckie, i południowa część województwa podlaskiego),
- III strefa o średnich potrzebach rozwoju małej retencji, o stosunkowo korzystnych warunkach klimatycznych (województwa: zachodniopomorskie, warmińsko-mazurskie, północna część podlaskiego),

- IV strefa - górską, o najwyższych zasobach wód powierzchniowych, najodpowiedniejsza do budowy dużych zbiorników wodnych [8].

Do priorytetowych kierunków działań z zakresu małej retencji należą:

- odbudowa, modernizacja, i budowa urządzeń piętrzących: jazów, zastawek, mniców, stopni wodnych,
- zatrzymanie wiosennych wód roztopowych i opadowych w zbiornikach, oczkach wodnych, obniżeniach terenowych, wyrobiskach żwiru, sadzawkach, potorfiach,
- odbudowa, modernizacja i budowa nowych zbiorników wodnych o pojemności do 5 mln m³, oraz piętrzenie istniejących małych jezior na rzekach i potokach, dla potrzeb nawodnień rolniczych hodowli ryb, ochrony przeciwpożarowej, przeciwpowodziowej, energetyki oraz podniesienia walorów krajobrazowych,
- odbudowa, modernizacja i budowa budowli piętrzących i stopni przeciwoerozyjnych na ciekach o dużych spadkach w celu podniesienia poziomu wody gruntowej na przyległych terenach [8,9].

Zgodnie z postanowieniem z dnia 21 grudnia 1995 roku, województwa ustaliły programy małej retencji. Dzięki realizacji planów budowy zbiorników małej retencji w województwie podlaskim w latach 1997-2008 powstało 12 zbiorników małej retencji [10]. Łączna powierzchnia tych zbiorników wyniosła blisko 50 ha, a objętość zgromadzonej wody w zbiornikach 812 tys. m³. Głównymi źródłami finansowania inwestycji były: Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Wojewoda Podlaski i środki finansowe Samorządów Gminnych, które łącznie przeznaczyły na ten cel blisko 24 mln zł. Istniały również program zakładający dalszą budowę zbiorników. Plany te zostały ustalone do roku 2015 i zakładają wybudowanie 11 zbiorników, o łącznej powierzchni blisko 50 ha [11,12]. Dla województwa podlaskiego formalnie brak jest Programu małej retencji po roku 2008. Kontynuacja programu małej retencji to jedynie wyodrębniona część dokumentów: Programu nawodnień rolniczych województwa podlaskiego na lata 2007 – 2013. Realizacja inwestycji z obu programów obejmuje rok 2014 i 2015.

3. Obiekty małej retencji w województwie podlaskim

W województwie podlaskim zgodnie z założonymi planami rozbudowy zbiorników małej retencji zrealizowano od 1995 roku 12 zbiorników. Zestawienie poniżej w tabeli 1. zawiera 35 zbiorników w tym: 8 zrealizowanych na przełomie 2014/2015 roku, 12

zrealizowanych w ostatnich latach, 12 innych zbiorników wybudowanych w latach wcześniejszych oraz 3 inwestycje związane z budową nowych zbiorników, które nie zostały zrealizowane. Wśród wymienionych zbiorników znajduje się jeden z większych powierzchniowo akwenów w Polsce Zalew Siemianówka, ale także równie bardzo ważne z punktu gospodarki wodnej mniejsze obiekty w Trywieży, czy też w Grodzisku bądź w gminie Kulesze Kościelne. Zbiorniki retencyjne w województwie są rozmieszczone nierównomiernie. Większość zlokalizowana jest w części południowej i środkowej województwa. Przybliżone lokalizacje obiektów retencyjnych w województwie podlaskim przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Mapa województwa podlaskiego z rozmieszczeniem zbiorników małej retencji

Źródło Opracowanie własne na podstawie [13]

Lokalizacja i wielkość zbiorników wodnych jest ściśle związana jest z warunkami topograficznymi terenu oraz możliwościami i potrzebami retencji wody. Większość zbiorników zlokalizowana jest w części południowej i środkowej województwa, związane jest to z potrzebą

budowy zbiorników do celów rolniczych, przyrodniczych, krajobrazowych oraz gospodarczych. Najwięcej obiektów znajduje się w powiecie sokólskim, białostockim i hajnowskim. W mniejszej ilości akweny małej retencji występują w powiecie siemiatyckim, bielskim, wysokomazowieckim, monieckim i kolneńskim. Na terenie powiatów: suwalskiego, sejneńskiego, augustowskiego, grajewskiego, monieckiego, łomżyńskiego i zambrowskiego według danych poszczególnych urzędów gmin nie ma potrzeby budowy, czy modernizacji obiektów małej retencji. Przyczyną takiego stanu jest ubogość niektórych terenów w wody stojące w porównaniu do północnej części województwa, na której występuje wiele naturalnych jezior [14].

Tabela 1. Zestawienie zbiorników małej retencji w województwie podlaskim

	Zbiornik	Powiat	Gmina	Powierzchnia	Rok oddania do użytku	Rzeka
1	Siemiatycze	siemiatycki	Siemiatycze	34,00 ha	1973-1974	Kamionka
2	Grodzisk	siemiatycki	Grodzisk	0,50 ha	1998-1999	Pełchówka
3	Ciechanowiec	wysokomazowiecki	Ciechanowiec	6,30 ha	1961	Nurzec
4	Otapy-Kiersnówek	bielski	Brańsk	4,80 ha	2007-2008	Nurzec
5	Repczyce	hajnowski	Kleszczele	13,00 ha	2002-2003	Nurzec
6	Bachmaty	hajnowski	Dubicze Cerkiewne	5,50 ha	1986	Orlanka
7	Topiło	hajnowski	Hajnówka	21,10 ha	1932-1933	Perebel
8	Lady	hajnowski	Czyże	1,50 ha	1987	Łoknica
9	Trywieża	hajnowski	Hajnówka	0,36 ha	2007	Łoknica
10	Narewka	hajnowski	Narewka	1,30 ha	2006-2007	Narewka
11	Siemianówka	hajnowski	Michałow Narewka	3250 ha	1977- 1990	Narew
12	Zarzeczany	białostocki	Gródek	8,75 ha	1998-2000	ciek odprowadzający wody do Supraśli
13	Michałow	białostocki	Michałow	2,19 ha	2007-2008	Supraśl

14	Czapielówka	białostocki	Czarna Białostocka	16,50 ha	1971-1981	Czapielówka
15	Wasilków	białostocki	Wasilków	8,00 ha	1968	Supraśl
16	Dojlidy	białostocki	Białystok	34,00 ha	1962	Biała
17	Dzierzbia	kolneński	Stawiski	4,60 ha	1980	Dzierzbia
18	Jasionówka	moniecki	Jasionówka	2,03 ha	2000	Brzozówka
19	Korycin	sokólski	Korycin	6,80 ha	2001-2003	Kumiałka
20	Sitawka	sokólski	Janów	9,10 ha	1998-2000	Kumiałka
21	Suchowola	sokólski	Suchowola	5,50 ha	2007	Brzozówka
22	Kuźnica	sokólski	Kuźnica	3,74 ha	2003-2004	Łosośna
23	Sokołka	sokólski	Sokołka	19,50 ha	1942	Sokołda
24	Arkadia	suwalski	Suwałki	12,00 ha	1972-1978	Czarna Hańcza
Zbiorniki utworzone w ostatnim 5-leciu						
25	Bobra Wielka	sokólski	Nowy Dwór	13,50 ha	2014	Biebrza
26	Szumowo-Olszynka	sokólski	Korycin	4,50 ha	2014	Kumiałka
27	Turośń Kościelna	białostocki	Turośń Kościelna	11,00 ha	2014	Turośnianka
28	Czyżew	wysokomazowiecki	Czyżew-Osada	2,43 ha	2014	Brok
29	Łopusze	siemiatycki	Drohiczyn	1,06 ha	2014	zasilany wodami gruntowymi
30	Wnory Wiechy	wysokomazowiecki	Kulesze Kościelne	0,55 ha	2014	zasilany wodami gruntowymi
31	Kalinowo Solki	wysokomazowiecki	Kulesze Kościelne	0,94 ha	2014	zasilany wodami gruntowymi
32	Chanie-Chursy	siemiatycki	Nurzec Stacja	1,10 ha	2015	rów melioracyjny

Zbiorniki niewybudowane						
33	Choroszcz	białostocki	Choroszcz	5,50 ha	-	Horodnianka
34	Studziwody	bielski	Bielsk Podlaski	2,80-3,29 ha	-	Biała
35	Hajnówka	hajnowski	Hajnówka	5,10 ha	-	Leśna Prawa

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [12-33]

Obiekty znajdujące się w województwie są różnej wielkości, a ich budowa była realizowana już od okresu międzywojennego lub od II Wojny Światowej, natomiast ostatnie zbiorniki oddane do użytku są założeniami programu małej retencji w województwie podlaskim, zrealizowanym w latach 1997-2008. Najmniejsze z obiektów mają powierzchnię od 0,36 ha (Trywieża) do 3 ha (Jasionówka, Lady). Obiekty te stanowią głównie magazyn wody do celów rolniczych, umiejscowionych na ciekach drenarskich, niewielkich rzekach lub w bezpośrednim ich sąsiedztwie. Obiekty średniej wielkości od 4-5 ha do kilkunastu ha, stanowią większość spośród analizowanych zbiorników. Zbiorniki te zlokalizowane są w różnych częściach województwa i pełnią różne funkcje. Zbiornik Dojlidy zlokalizowany w obrębie miasta Białegostoku stanowi doskonałe miejsce do uprawiania sportów wodnych (wypożyczalnie sprzętu pływającego bezpośrednio przy obiekcie), jest również miejscem wypoczynku dla ludności Białegostoku. Podobne funkcje pełni obiekt w Sokółce i Suwałkach. Najstarszy zbiornik retencyjny w miejscowości Topiło na rzece Perebel o powierzchni przekraczającej 20 ha został wybudowany bez planów w latach 30 ubiegłego wieku. Służył on do zatapiania drewna tartaczego. Po zaprzestaniu magazynowania drewna, zbiornik zmienił swoje funkcje. Akwen Topiło stał się miejscem rekreacji i obiektem retencjonującym wodę dla potrzeb przeciwpożarowych. Przez ponad 80 lat swojego istnienia, oddziałując na środowisko, wytworzył wokół siebie specyficzny mikroklimat. Natomiast zbiornik Arkadia posiada zadbaną plażę jak i kompleksy boisk i obiektów sportowych. Nowo wybudowane zbiorniki retencyjne Bobra Wielka, Szumowo-Olszynka, Turośń Kościelna czy Czyżew również są wielofunkcyjne. Oprócz magazynowania wody stanowią atrakcję terenów przylegających, miejsce rekreacji i sportów wodnych. Na rysunku 2 przedstawiono oddany do użytku w 2014 zbiornik zaporowy w Turośni Kościelnej na rzece Turśniance.



Rysunek 2. Nowo wybudowany zbiornik małej retencji w Turośni Kościelnej

Źródło: Opracowanie własne

Funkcje rekreacyjne pełni większość obiektów małej retencji. Jednak obiekty te pełnią również liczne funkcje przyrodnicze, służące ochronie środowiska, jak i również funkcje rolnicze. Obiekty Topiło, Michałowo, Zarzeczany, Czapielówka leżące w sąsiedztwie dużych kompleksów leśnych umożliwiają regulację przepływu wody w ciekach, stanowią również miejsce osiadania licznych gatunków fauny i flory.

Zbiorniki małej retencji zbudowane w środkowej części województwa służą również celom rolniczym. Są to rejony na których rolnicy wykwalifikowali się w hodowli bydła mlecznego, tzw. „Zagłębie Mleczarskie Polski”. Liczne pastwiska jak i pola uprawne wymagają odpowiedniej jakości i ilości wody, którą zapewniają zbiorniki małej retencji (Korycin, Jasionówka, Sitawka).

Największy zbiornik Województwa Siemianówka, którego budowa trwała blisko 23 lata, jest bardzo ważnym obiektem pełniącym wiele funkcji. Umożliwia regulację przepływu wody w jednej z większych rzek województwa. Stanowi znane w całej Polsce miejsce ostoi wielu gatunków ptaków. Bliska otulina Narodowego parku Białowieskiego stanowi dodatkową atrakcję turystyczną. Zbiornik umożliwia również organizację różnego rodzaju zawodów sportowych, coroczne regaty na zbiorniku przyciągają ogromne rzesze turystów.

Wszystkie obiekty małej retencji umożliwiają także ekstensywną hodowlę ryb. Jest to bardzo ważne z punktu ekologicznego jak i stanowi swojego rodzaju „magnes” przyciągający pasjonatów wędkarstwa. Każdy obiekt jest zarybiany i kontrolowany przez okręgi wędkarskie województwa.

Na rysunku 2 przedstawiono oddany do użytku w 2015 roku zbiornik małej retencji Chanie-Chursy w gminie Nurzec Stacja. Powierzchnia zbiornika to zaledwie 1,10 ha. Został on zlokalizowany w miejscu niedogodnym dla uprawy agrotechnicznej użytku po byłych

wyrobiskach piaskowych. Budowany zbiornik wodny będzie wykorzystywany na potrzeby rolnictwa i wypoczynku. Zmienność warunków klimatycznych, a przede wszystkim opadów w połączeniu ze stosunkowo dużym obszarem gleb lekkich w zlewni zbiornika Chanie-Chursy, nasuwają konieczność budowy i prowadzenia prawidłowej gospodarki wodą w zbiorniku. Celowość i pilność potrzeb retencjonowania wód uzasadniona jest przede wszystkim na potrzeby rolnictwa jak też w aspekcie zachowania równowagi środowiska przyrodniczego. Retencjonowanie wód gruntowych w zbiorniku nie będzie oddziaływać niekorzystnie na użytki w sąsiedztwie. Natomiast zgromadzona woda będzie stanowić retencję użyteczną. Powyższe magazynowanie wody nie dopuszcza do jej bezproduktywnej ucieczki [35].



Rysunek 3. Zbiornik małej retencji Chanie-Chursy w gminie Nurzec Stacja

Źródło: Opracowanie własne

Zmagazynowane wody w zbiornikach małej retencji są stosunkowo małe w swej jednostkowej wielkości, jednak na obszarze zlewni stanowią znaczące dla środowiska ilości wody. Dlatego też racjonalna gospodarka wodami w obrębie małych zlewni hydrograficznych wymusza budowę i utrzymanie we właściwym stanie obiektów małej retencji.

Zbiorniki poprawiają znacząco strukturę i wartości rolnicze gleb. Umożliwia to poprawę jakości i ilości plonów zbieranych przez rolników. Ma to ogromne znaczenie dla ludności województwa jak i całego kraju.

4. Podsumowanie

Stworzenie planów budowy zbiorników retencyjnych nie jest jednoznaczne z ich realizacją. Przyczyną problemów związanych z wprowadzeniem w życie planów budowy nowych zbiorników są głównie środki finansowe i kłopoty z ich pozyskiwaniem. Zbiorniki zmodernizowane i wybudowane zwiększają dyspozycyjne zasoby wodne. Należy jednak odpowiednio gospodarować tymi zasobami, aby zapewnić odpowiednią jakość wody. W obecnych czasach chemizacja rolnictwa i coraz popularniejsze stosowanie nawozów

sztucznych pogarsza stan wód powierzchniowych. Obiekty małej retencji budowane na ciekach umożliwiają spowolnienie przepływu i nasilenie procesów samooczyszczania się wód. Obiekty małej retencji wpływają również pozytywnie na klimat, a poprzez obecność nagromadzonej wody zwiększają wilgotność w powietrzu, co ma dodatni wpływ na środowisko wokół zbiorników.

Oceniając i podsumowując stan małej retencji w województwie podlaskim można określić, iż łączna powierzchnię wymienionych obiektów wynosi około 3569 ha. Należy podkreślić, że rozłożenie zbiorników retencyjnych na powierzchni województwa jest bardzo nierównomierne, ponieważ większość z tej wartości stanowi obiekt Siemianówka (3250 ha). Blisko 50 ha stanowią obiekty zrealizowane w latach 1997-2008, sfinansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Białymstoku, jak i również wsparte przez Marszałka Województwa i Samorządy Gminne, na łączną kwotę ok. 28 mln zł. Ogromne nakłady finansowe w okresie niespełna 11 lat wiążą się ze zrozumieniem problemu deficytu wody w regionie. Dlatego też realizowane są nowe plany budowy zbiorników. Obiekty małej retencji wybudowane w ostatnim czasie zwiększają zasoby wodne o kolejne 35 ha.

Plany budowy na terenie województwa 11 zbiorników małej retencji do 2015 roku nie zostały całkowicie zrealizowane. Wybudowano i zmodernizowano w ostatnim czasie 8 spośród 11 planowanych. Część inwestycji spotykała się z coraz większymi problemami finansowymi i technicznymi. Być może plany budowy zbiornika Choroszcz, Studziwody czy Hajnówka zostaną zrealizowane w przyszłości.

5. Wnioski

1. Spośród 11 planów budowy zbiorników małej retencji zrealizowano 8 obiektów, co przyczyniło się do zwiększenia powierzchni wód stojących na terenie województwa o około 35 hektarów.
2. Realizacja inwestycji związanych z budową zbiorników małej retencji Choroszcz, Studziwody i Hajnówka zatrzymała się na etapie sporządzenia planów i wykupu części gruntów.
3. Każdy z istniejących zbiorników małej retencji w województwie pełni kilka funkcji. Jest to uwarunkowane aspektami ekonomicznymi i gospodarczymi.
4. Zbiorniki retencyjne pełnią również bardzo ważne funkcje przyrodnicze. Są ostoją wielu gatunków fauny i flory. Pozytywnie wpływają na mikroklimat w obrębie zbiorników.

Literatura

1. Magrel L.: *Mała retencja wodna na obszarze województwa podlaskiego*, Zeszyt Naukowy, Inżynieria Środowiska, nr 16/2003.
2. Mikulski Z.: *Wzrost retencji zbiornikowej w Polsce*, Gospodarka wodna, nr 3/2001, s. 110-113.
3. Mioduszewski W., *Małe zbiorniki wodne*, Wydawnictwo IMUZ, Falenty 2006.
4. Kardel I., Kupczyk P., Mioduszewski W., Mitraszewska-Ostapowicz A., Okruszko T., Pchalek M.: *Mała retencja. Planowanie, realizacja, eksploatacja. Poradnik Polskiego Komitetu Globalnego Partnerstwa dla Wody*, Wyd. BIGRAF, Warszawa 2011.
5. Mioduszewski W.: *Formy małej retencji i warunki jej realizacji*, Materiały konferencyjne „Mała retencja Wodna”, SITWM, Sielcia Wielka, 5-6.06.1997.
6. *Program bezpieczeństwa powodziowego w regionie wodnym wisły środkowej*, Warszawa 2012.
7. Mioduszewski W.: *Mała retencja. Ochrona zasobów wodnych i środowiska naturalnego*, Wydawnictwo IMUZ, Falenty 2003.
8. Radecki - Pawlik A., Kapusta A.: *Mała retencja wodna i jej znaczenie*, Aura nr 3/2006, s. 32-33.
9. Mioduszewski W.: *Woda w krajobrazie rolniczym*, Wydawnictwo IMUZ, Falenty 2006.
10. *Realizacja programu małej retencji w latach 1997 – 2008*, materiały udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
11. *Program małej retencji dla województwa Białostockiego*, Synteza, Biopromel, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
12. *Synteza programu nawodnień rolniczych województwa Podlaskiego na lata 2007 – 2013*, opracowane przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Białymstoku, udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Białymstoku.
13. www.albumpolski.pl, dostęp 04.04.2015.
14. Szczykowska J., Siemieniuk A.: *The present condition of small water retention and the prospects of its development using the example of the Podlaskie Voivodeship*, Journal of Ecological Engineering, 15,2014, s. 90–96.
15. Materiały udostępnione przez Urząd Miejski w Siemiatyczach.
16. *Realizacja programu małej retencji w latach 1997 – 2008*, materiały udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
17. Materiały udostępnione przez Urząd Miejski w Ciechanowcu.

18. *Dokumentacja techniczna odmulenia zbiornika wodnego na rzece Nurzec w Ciechanowcu*, dokumenty udostępnione przez Urząd Miejski w Ciechanowcu.
19. *Instrukcja gospodarowania wodą, obsługi, utrzymania i eksploatacji Zbiornika Małej Retencji Otapy – Kiersnówek*, dokumenty udostępnione przez Urząd Gminy w Brańsku.
20. *Operat wodnoprawny na szczegółowe korzystanie z wód powierzchniowych rzeki Nurzec*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
21. *Uproszczony projekt budowlano – wykonawczy remontu zbiornika wodnego we wsi Lady gm. Czyżew*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
22. *Instrukcja gospodarowania wodą, obsługi, utrzymania i eksploatacji Zbiornika Małej Retencji Narewka*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
23. *Operat wodnoprawny na: wykonanie zbiornika wodnego „Michałow” z budowlami towarzyszącymi...*, Specjalistyczna pracownia projektowa „WAGA-BART”, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
24. *Koncepcja programowo – przestrzenna dla budowy zbiornika małej retencji wodnej Michałow*, specjalistyczna pracownia projektowa „WAGA-BART”, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
25. *Zbiornik wodny w dolinie rzeki Białej w B-stoku*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
26. Materiały dotyczące zbiornika wodnego w Wasilkowie udostępnione przez Wodociągi Białostockie.
27. Materiały udostępnione przez Urząd Miasta i Gminy w Czarnej Białostockiej.
28. Materiały udostępnione przez Urząd Miasta i Gminy w Stawiskach.
29. *Instrukcja gospodarowania wodą, obsługi, utrzymania i eksploatacji Zbiornika Małej Retencji Korycin*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
30. *Instrukcja eksploatacji zbiornika wodnego Sitawka na rzece Kumiałka gmina Janów*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
31. *Instrukcja eksploatacji zbiornika wodnego na osiedlu Zielonym w Sokółce*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
32. *Instrukcja próbnego obciążenia budowli piętrzącej zbiornika małej retencji wodnej Kuźnica*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.

33. *Instrukcja gospodarowania wodą, obsługi, utrzymania i eksploatacji Zbiornika Małej Retencji Suchowola*, dokumenty udostępnione przez Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych.
34. Materiały udostępnione przez Ośrodek Sportu i Rekreacji w Suwałkach.
35. Projekt budowlany: *Budowa zbiornika wodnego do gromadzenia wody - retencji na działce nr. 128/2,137,140/1 we wsi Chanie - Chursy gm. Nurzec Stacja*, Białystok 2008.