

Maria Świdarska-Bróz

Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania

Poziom zanieczyszczenia wód naturalnych jest m.in. skutkiem niewłaściwego unieszkodliwiania odpadów powstających w wyniku działalności człowieka. Stąd też wśród zanieczyszczeń identyfikowanych w wodach coraz częściej uwagę zwracają mikrozanieczyszczenia. Należą do nich substancje trwałe, trudno podatne na rozkład biologiczny, zakłócające równowagę biologiczną wód, komplikujące oczyszczanie takich wód oraz nieobojętne dla organizmów żywych. Występują one najczęściej w wodach powierzchniowych, i czasami nie tylko w ilościach "mikro". Ich duża żywotność i migracja powodują, że są transportowane w środowisku na znaczne odległości od miejsca emisji. Wiele z nich zagęszczane jest z dużą wydajnością w łańcuchu pokarmowym, na skutek czego skumulowane ilości mikrozanieczyszczeń spożywane są przez ludzi.

Z uwagi na coraz częstsze występowanie mikrozanieczyszczeń w wodach oraz ich szkodliwy wpływ na zdrowie ludzkie, w ostatnich latach wyraźnie wzrosło zainteresowanie tymi zanieczyszczeniami. Świadczy o tym zwiększona liczba normowanych wskaźników jakości wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze. Ponadto na świecie obserwuje się tendencję do zmniejszania ich dopuszczalnych stężeń do poziomu, przy którym nie stwierdza się patologicznych zmian u konsumentów wody. Są to najczęściej wartości bliskie zeru, a dla niektórych mikrozanieczyszczeń nawet równe zeru.

Troska o zdrowie ludzi zmusza do podejmowania zdecydowanych działań w celu ochrony zasobów wód naturalnych oraz efektywnego usuwania mikrozanieczyszczeń z wody przeznaczonej do zaopatrzenia ludności.

Rodzaje i transport mikrozanieczyszczeń do wód naturalnych

Mikrozanieczyszczenia obecne w wodach dzieli się na naturalne (geologiczne) i obce (antropogeniczne), przy czym ilości tych pierwszych są zwykle znacznie mniejsze. Inny podział uwzględnia np. mikrozanieczyszczenia nieorganiczne i organiczne. Do mikrozanieczyszczeń organicznych zalicza się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), substancje powierzchniowo czynne (SPC), pestycydy i chlorowane związki organiczne (ChZO), natomiast do mikrozanieczyszczeń nieorganicznych – przede wszystkim metale ciężkie i radionuklidy.

Z uwagi na miejsce powstawania, mikrozanieczyszczenia można podzielić na pierwotne i wtórne. Do pierwszej grupy zalicza

się zanieczyszczenia obecne w wodach naturalnych, a do wtórnych – powstające podczas oczyszczania wody. Rodzaj tych ostatnich zależy od jakości wody i stosowanych procesów jej oczyszczania. Należą do nich ChZO (w tym THM-y) oraz niektóre produkty utleniania zanieczyszczeń. W wodzie niewłaściwie oczyszczonej mogą występować zarówno mikrozanieczyszczenia pierwotne jak i wtórne.

Do głównych źródeł mikrozanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego należą suche i mokre opady atmosferyczne, odpady stałe, ścieki i spływy powierzchniowe; w sposób bezpośredni rzutują one na jakość wód powierzchniowych. Na drodze mikrozanieczyszczeń do wód podziemnych istnieje naturalna bariera, którą stanowią gleba i grunt oraz przebiegające w nich procesy samooczyszczania. Oczyszczająca rola środowiska glebowo-skalnego jest niestety cechą nieodnawialną, a wydajność oczyszczania jest odwrotnie proporcjonalna do poziomu zanieczyszczenia "naturalnego systemu oczyszczania wody". Przy nadmiernym wysyceniu pojemności sorpcyjnej tej bariery oraz powstaniu warunków do desorpcji i rozpuszczania, a następnie migracji zdeponowanych zanieczyszczeń, może być obserwowany wzrost poziomu zanieczyszczenia wód podziemnych. Tak więc stężenia mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i podziemnych są wprost proporcjonalne do stopnia zanieczyszczenia terenu, z którego te wody pochodzą.

Nie oznacza to jednak, że wody z obszarów nie zagospodarowanych przez człowieka nie zawierają mikrozanieczyszczeń. Wraz z opadami atmosferycznymi do wód powierzchniowych oraz gleb powracają zanieczyszczenia wyemitowane do atmosfery. Należą do nich przede wszystkim: WWA, metale ciężkie, ChZO oraz radionuklidy. Ponadnormatywne stężenia radionuklidów w opadach atmosferycznych stwierdza się podczas prób jądrowych lub awarii elektrowni jądrowych. Stężenia pozostałych mikrozanieczyszczeń odzwierciedlają poziom zanieczyszczenia powietrza pyłami i gazami spalinowymi, w tym samochodowymi.

Na świecie do środowiska wodnego z mokrymi i suchymi opadami atmosferycznymi rocznie trafia ok. 500 ton benzo(a)pirenu oraz 50 tys. ton wszystkich WWA, zaś tylko z deszczami spadającymi na ląd aż 118 ton b(a)p i sumarycznie 2.940 ton WWA [1]. Suche i mokre opady atmosferyczne są również nośnikami metali ciężkich. W badaniach wykazano obecność miedzi, cynku, kadmu i ołowiu w śniegu i deszczu. Stężenia tych metali były odpowiednio równe w deszczu: 0,01; 0,70; 0,35 i 0,14 g/m³, zaś w roztopionym śniegu: 0,08; 0,48; 0,88 i 0,06 g/m³ [2]. Zarówno w przypadku WWA jak i metali ciężkich, istnieje wprost proporcjonalna zależność pomiędzy stężeniem tych zanieczyszczeń w opadach atmosferycznych a poziomem uprzemysłowienia danego regionu. Prawidłowość tę potwierdzają znacznie większe zawartości kadmu, miedzi, rtęci, niklu, ołowiu i cynku w opadach

atmosferycznych na obszarze uprzemysłowionym, niż na terenie rolniczym Dolnego Śląska [3].

Wraz z opadami atmosferycznymi do wód powracają również ChZO. Stwierdzono, iż z całkowitej ilości polichlorowanych bifenyli (PCB) trafiających do Morza Północnego, aż 96 % pochodziło z opadów atmosferycznych [4]. Degradujący wpływ opadów atmosferycznych na środowisko wodne i glebowe intensyfikuje także ich kwasowość, zwiększająca ruchliwość wielu zanieczyszczeń.

Kolejnym poważnym źródłem mikrozanieczyszczeń są odcieki z wysypisk odpadów komunalnych i przemysłowych, a także rozprzestrzeniające się z tych obiektów zanieczyszczenia pyłowe. Rodzaj i stężenia mikrozanieczyszczeń zależą od składu fizyczno-chemicznego i techniki składowania odpadów, wieku wysypiska oraz intensywności i jakości opadów atmosferycznych. W odciekach i spływach powierzchniowych z wysypisk obecne mogą być praktycznie wszystkie wymienione mikrozanieczyszczenia, a ich stężenia najczęściej zmniejszają się wraz z odległością zbiorników wody od składowiska odpadów, zaś w przypadku zanieczyszczeń organicznych – dodatkowo z wiekiem wysypiska. Zmniejszenie stężenia tych zanieczyszczeń nie eliminuje jednak istniejącego zagrożenia, ponieważ w odciekach z obiektów starszych w ogólnej ilości związków węgla wzrasta udział substancji praktycznie nierozkładalnych biologicznie. Należą do nich również substancje humusowe, będące prekursorami THM-ów oraz ligandami wiążącymi się z metalami ciężkimi. Liczne badania wykazały migrację mikrozanieczyszczeń wraz z odciekami i spływami powierzchniowymi z wysypisk nie tylko do wód powierzchniowych, ale i podziemnych. Ocieki z wysypiska odpadów komunalnych spowodowały zanieczyszczenie wody w pobliskich zagłębieniach terenowych metalami ciężkimi ($Pb=3,18 \text{ g/m}^3$, $Zn=0,63 \text{ g/m}^3$, $Ni=1,51 \text{ g/m}^3$, $Cu=0,95 \text{ g/m}^3$ i $Cd=0,091 \text{ g/m}^3$), fenolami ($1,1 \text{ g/m}^3$) oraz detergentami ($7,7 \text{ g/m}^3$) [5]. Zanieczyszczenie wód podziemnych metalami ciężkimi, detergentami i WWA stwierdzono w wodach sandru, w rejonie wysypiska odpadów oraz mogilnika [6]. Żle zlokalizowane lub niewystarczające szczelne mogilniki mogą być źródłem pestycydów. Wykazano, że z 1 g odpadów przemysłu węglowego lub energetycznego do środowiska mogą przedostać się substancje emitujące cząstki α – 166,5 mBq, cząstki β – 94,5 mBq oraz cząstki γ – 25,9 mBq [7]. Odpady te zawierają również metale ciężkie.

Bardzo istotnym źródłem mikrozanieczyszczeń są spływy obszarowe, szczególnie z terenów uprzemysłowionych, wykorzystywanych rolniczo (na których stosuje się intensywne nawożenie i chemiczne zabiegi ochrony roślin) oraz z dróg o nasilonym ruchu zmotoryzowanym. O całkowitej ilości spływających mikrozanieczyszczeń decydują: zanieczyszczenie gleby i wysycenie jej kompleksu sorpcyjnego oraz częstotliwość, intensywność i zanieczyszczenie opadów atmosferycznych. Największe ilości mikrozanieczyszczeń występują w spływach następujących po długotrwałym okresie suszy oraz w początkowym okresie spływu pełniącego rolę “wymiatającą”. Bardzo niebezpieczne są spływy roztopowe, które “uderzeniowo” wprowadzają do wód ładunki skumulowanych zanieczyszczeń, często znacznie większe niż spływy deszczowe. Badania poziomu zanieczyszczenia spływów deszczowych z drogi szybkiego ruchu wykazały, że stężenia niektórych zanieczyszczeń osiągnęły wartości typowe dla ścieków. Szczególnie duże ilości mikrozanieczyszczeń obecne były w spływach roztopowych z początkowego okresu roztopu [8]. Bardzo ważnym czynnikiem decydującym o ładunku zanieczyszczeń transportowanych wraz ze spływem roztopowym jest czas

zalegania śniegu i wraz z nim zwiększa się poziom zanieczyszczenia wód roztopowych.

Do mikrozanieczyszczeń wnoszonych do wód naturalnych wraz ze spływami z terenów upraw rolnych należą głównie metale ciężkie oraz pestycydy. Stężenia metali zależą od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia gleb, natomiast pestycydów od dawek, trwałości stosowanych preparatów oraz od czasu trwania okresu bezdeszczowego następującego po zabiegu agrochemicznym. Metale ciężkie i WWA obecne są także w spływach powierzchniowych z terenów uprzemysłowionych i zurbanizowanych.

Ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe odprowadzane do wód powierzchniowych, bądź bezpośrednio do gruntu, są praktycznie źródłem wszystkich mikrozanieczyszczeń identyfikowanych w wodach. Najbardziej niebezpieczne są oczywiście ścieki surowe, lecz problem nie znika nawet w przypadku ścieków oczyszczonych biologicznie z uwagi na fakt, iż mikrozanieczyszczenia są odporne na biodegradację. Do ich usunięcia wymagane jest dalsze oczyszczanie ścieków w układach technologicznych odnowy wody.

W przypadku ścieków bytowo-gospodarczych rodzaj transportowanych zanieczyszczeń jest zwykle stały, natomiast ścieki przemysłowe mogą być źródłem różnych mikrozanieczyszczeń. Z badań wynika, że szacunkowa ilość WWA wprowadzonych w ciągu roku na świecie do środowiska wodnego wraz ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi wynosi 4.400 ton, w tym 29 ton b(a)p. Wraz ze ściekami powstającymi w większości zakładów przemysłowych transportowane są również metale ciężkie. Szczególnie duże ich ilości (do kilkudziesięciu g/m^3) występują w ściekach powstających przy wydobyciu i przeróbce kopalni metalicznych. Przykładem tego mogą być ścieki odprowadzane do wód powierzchniowych z kopalni złota. Stężenia obecnych w nich metali: chromu, kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu wynosiły odpowiednio: 4,0; 3,9; 15,9; 5,4; 26,0; 0,052 i 0,29 g/m^3 [9].

Ścieki bytowo-gospodarcze oczyszczone w niewystarczającym stopniu są nośnikami SPC, których stężenie w ściekach surowych szacuje się na poziomie $1+10 \text{ g/m}^3$. Zdecydowanie większe ilości SPC obecne są w ściekach powstających podczas produkcji tych substancji i mogą wynosić 300 g/m^3 [10]. Źródłem pestycydów są przede wszystkim ścieki powstające przy ich wytwarzaniu oraz pochodzące z mycia sprzętu używanego do zabiegów agrochemicznych oraz cystern, w których magazynowane są te preparaty.

Występowanie mikrozanieczyszczeń w wodach naturalnych

Skutki transportu mikrozanieczyszczeń z omówionych wyżej źródeł są mierzalne głównie w wodach powierzchniowych. Analizy składu fizyczno-chemicznego tych wód (głównie z krajów Europy Zachodniej i USA) wskazują, że w większości badanych prób stwierdzono obecność mikrozanieczyszczeń. Informacje o obecności zanieczyszczeń uciążliwych w wodach naturalnych w naszym kraju są znacznie uboższe, gdyż kontrola obecności mikrozanieczyszczeń (poza metalami ciężkimi) prowadzona jest jedynie sporadycznie. Pomimo, iż w zakresie rutynowych badań jakości wód naturalnych znajdują się tylko niektóre mikrozanieczyszczenia, to wg oceny przedstawionej przez GUS, poziom zanieczyszczenia płynących wód powierzchniowych jest katastrofalny. Niewiele lepsza jest także jakość wód jezior oraz niektórych wód podziemnych.

Wśród mikrozanieczyszczeń stwierdzanych w wodach naturalnych bardzo często obecne są WWA. Wyniki wrywkowych analiz zawartości tych związków w wodach powierzchniowych w Polsce wykazały ich obecność w ilościach od śladowych do bardzo dużych (50.000 ng/dm^3) [11], a stężenia te korelowały z poziomem uprzemysłowienia zlewni. Podobne zależności oraz zakresy stężeń stwierdzono także dla wód w innych krajach.

Obecność pestycydów w wodach powierzchniowych i płytkich wodach podziemnych obserwuje się przede wszystkim w okresach intensywnych spływów powierzchniowych ze zlewni, na których prowadzone są zabiegi agrochemiczne. Zmniejszone zużycie pestycydów w ostatnich latach spowodowało, że w wodach powierzchniowych w Polsce maleje stężenie tych związków. Pomimo tej korzystnej tendencji, nadal stwierdza się obecność trwałych i toksycznych preparatów chloroorganicznych lub ich metabolitów.

Często stwierdzanymi w wodach naturalnych mikrozanieczyszczeniami z grupy chlorowanych związków organicznych są polichlorowane bifenyle. Poza PCB, w wodach powierzchniowych i niestety coraz częściej podziemnych, obecne są także inne związki należące do ChZO, a są to najczęściej: dichlorobenzen, di-, tri- i tetrachloroeten. Ich stężenia są funkcją zanieczyszczenia danego rejonu i często przekraczają wartości dopuszczalne.

Obecność SPC stwierdza się głównie w wodach pochodzących z terenów nie posiadających kanalizacji lub w wodach, do których doprowadzane są ścieki zawierające te substancje. Z uwagi na dobrą rozpuszczalność SPC mogą migrować do wód podziemnych, co stwierdzono w różnych rejonach świata, w tym również w Polsce.

Metale ciężkie obecne są w znacznej ilości wód, głównie powierzchniowych. Określone zakresy stężeń metali ciężkich w wodach powierzchniowych świata (poza Polską) były następujące: As=0,2+ 1.100, Cd=0+16,4, Cr=0,1+115,0, Co=0,03+ 4.500, Cu=0+20.710, Hg=0+2,8, Pb=0+890, Ni=0+130 i Zn=0,1+42.000 $\mu\text{g/dm}^3$ [9]. Powszechność występowania tych mikrozanieczyszczeń oraz ich toksyczność powodują, iż w wodach naturalnych w Polsce coraz częściej oznacza się ich stężenia. Wyniki analiz wskazują, iż większość wód powierzchniowych nie może być zaklasyfikowana do I klasy czystości, chociażby z uwagi na zawartość cynku. Dowodem dużego zanieczyszczenia wód powierzchniowych w Polsce metalami ciężkimi jest fakt, iż w 1987 r. odprowadzone do Morza Bałtyckiego ładunki niektórych metali były większe niż pochodzące z innych krajów nadbałtyckich i wynosiły: cynku – 2.494, ołowiu – 371, miedzi – 356, kadmu – 42 i rtęci – 81 t/a [12]. O tym, że metale ciężkie występują również w wodach podziemnych świadczy fakt, iż w czwartorzędowych wodach podziemnych na obszarze pradoliny Odry oraz rolniczej zlewni (poza terenami zalesionymi) maksymalne stężenia cynku, ołowiu, niklu, rtęci, miedzi, chromu i kadmu przekraczały wartości dopuszczalne w wodzie do picia i potrzeb gospodarczych i wynosiły odpowiednio: 8,46; 1,43; 0,39; 0,00184; 1,46; 1,06 i 0,015 g/m^3 [3]. W przypadku metali ciężkich istnieje również ścisła współzależność pomiędzy ich stężeniem w wodach naturalnych a poziomem uprzemysłowienia terenu.

Inną sytuację obserwuje się dla radionuklidów występujących w głębokich wodach podziemnych. Są to wówczas radionuklidy naturalne, a ich stężenia często wielokrotnie przekraczają wartości dopuszczalne. Problem taki występuje w USA, gdzie wg danych Agencji Ochrony Środowiska około 1,15 mln ludzi używa wodę podziemną zawierającą uran ^{238}U i ^{234}U w ponadnormalnej ilości, zaś liczba systemów zaopatrzenia w wodę, w której

obecne są również większe od dopuszczalnej ilości ^{226}Ra wynosi w USA 600+700. Dużo jest również ujęć (głównie indywidualnych), w których wody podziemne charakteryzują się podwyższoną radioaktywnością spowodowaną obecnością radonu ^{222}Rn [13]. Brak jest informacji o wynikach systematycznych pomiarów poziomu radioaktywności wód naturalnych w Polsce. Wyniki analiz wód powierzchniowych po awarii elektrowni w Czarnobylu wykazały podwyższoną radioaktywność spowodowaną obecnością jodu ^{131}J (kilkadziesiąt do kilkuset Bq/dm^3), utrzymującą się do drugiej połowy sierpnia 1986 r. Ocena skażenia wód radionuklidami pochodzącymi z Czarnobyla w rzekach innych krajów Europy wykazała obecność także innych radionuklidów.

Przy ocenie jakości wody należy brać pod uwagę fakt, iż stężenia mikrozanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie nie odzwierciedlają skali problemu zanieczyszczenia całego środowiska wodnego. Spowodowane jest to tym, iż znaczne ilości mikrozanieczyszczeń nieorganicznych i niektórych organicznych (pestycydy i WWA) są sorbowane na cząstkach fazy stałej obecnych w wodzie. Stąd też w przypadku ujmowania i oczyszczania wód charakteryzujących się mętnością, miarą zawartości mikrozanieczyszczeń jest ich sumaryczne stężenie w roztworze oraz w zawiesinach.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń z wód

Rodzaj, właściwości oraz forma występowania mikrozanieczyszczeń w wodzie decydują o wyborze procesów ich usuwania. Mikrozanieczyszczenia obecne w postaci aglomeratów z zawiesinami można usunąć w procesach zapewniających całkowitą eliminację zawiesin z wody. Uzyskać to można w wyniku właściwie przebiegających procesów sedymentacji, koagulacji i filtracji. Znacznie trudniejsze jest usuwanie form rozpuszczonych i do tego celu nie zawsze wystarczają procesy tradycyjnie stosowane w oczyszczaniu wody. Dobre efekty usuwania mikrozanieczyszczeń nieorganicznych można uzyskać stosując ich strącanie lub współstrącanie do trudno rozpuszczalnych połączeń, a następnie skuteczne usunięcie z wody wytrąconych osadów. Właściwie przebiegająca koagulacja umożliwi również usuwanie pewnych ilości mikrozanieczyszczeń rozpuszczonych i powinna poprzedzać inne droższe oraz nie zawsze bezpieczne procesy jednostkowe. Dużą skuteczność usuwania metali ciężkich, radionuklidów oraz pozostałych mikrozanieczyszczeń zapewniają techniki membranowe, natomiast ich form jonowych – wymiana jonowa. Metody te nie są jednak stosowane w Polsce do oczyszczania wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze. Procesami spełniającymi istotną rolę w usuwaniu mikrozanieczyszczeń są sorpcja i infiltracja. Dyskusyjna jest natomiast przydatność chemicznego utleniania, z uwagi na ryzyko powstawania produktów reakcji niekiedy bardziej szkodliwych niż substancje macierzyste.

Usuwanie metali ciężkich

Procesem najczęściej stosowanym jest strącanie w środowisku alkalicznym trudno rozpuszczalnych związków metali – głównie wodorotlenków, a następnie ich usuwanie z wody. W celu uzyskania minimalnej rozpuszczalności metali konieczne jest zapewnienie optymalnej wartości pH, która jest różna dla poszczególnych metali oraz zależy od formy ich występowania. Skuteczność usuwania metali może zmniejszyć obecność w oczyszczanej wodzie ligandów (głównie organicznych) tworzących z metalami rozpuszczalne połączenia, natomiast czynnikami zwiększającymi

tę efektywność są wytrącające się z wody cząstki CaCO_3 i Mg(OH)_2 , odgrywające istotną rolę w procesach współstrącania i sorpcji. Mankamentem omawianej metody jest fakt, iż po strącaniu wymagany jest proces rekarbonizacji.

Wysoki stopień usuwania metali ciężkich zapewnia również koagulacja, a jej skuteczność jest funkcją odczynu, rodzaju i dawki koagulantu oraz rodzaju, stężenia i formy występowania usuwanego metalu. Podczas koagulacji solami glinu i żelaza na kłaczkach Al(OH)_3 i Fe(OH)_3 sorbowane są trudno rozpuszczalne połączenia metali. W związku z tym, skuteczność procesu jest największa w zakresie pH zapewniającym minimalną rozpuszczalność produktów hydrolizy koagulantów oraz powstawanie trudno rozpuszczalnych związków usuwanych metali. Dla większości metali ciężkich, w przypadku braku ligandów organicznych, skuteczniejszym koagulantem są sole żelaza, które mogą być stosowane przy wyższych wartościach pH niż sole glinu.

Badania usuwania miedzi, ołowiu, cynku i niklu z wody wykazały jednoznacznie, iż sprawność oczyszczania zwiększała się wraz ze wzrostem pH, a efekty uzyskane w środowisku bliskim obojętnemu (najczęściej stosowanym w uzdatnianiu wody), głównie w przypadku cynku i niklu były niewystarczające. Dużą sprawność usuwania metali wiążących się z kwasami humusowymi (miedź i ołów) uzyskano przy $\text{pH} \approx 6,0$ – optymalnym dla usuwania ligandów organicznych i związanych z nimi metali. W środowisku niższych stężeń jonów H^+ o całkowitym stopniu zmniejszenia zawartości metali decydowało głównie usuwanie trudno rozpuszczalnych nieorganicznych i organicznych związków tych metali. Ujemny wpływ ligandów organicznych stwierdzono przy $\text{pH} > 10$, a spowodowany był on pozostaniem w oczyszczonych roztworach rozpuszczalnych połączeń metali z kwasami humusowymi [14].

Przydatność sorpcji na węglu aktywnym, zarówno pylistym jak i ziarnistym, oceniana jest różnie przez wielu autorów. Badania własne wykazały, iż na węglu aktywnym sorbowane były przede wszystkim trudno rozpuszczalne formy miedzi, ołowiu, cynku i niklu oraz połączenia miedzi i ołowiu z kwasami humusowymi w zakresie pH, w którym miała miejsce interakcja tych metali i ligandów organicznych. Tak więc sorpcja na węglu aktywnym nie jest procesem decydującym o stopniu usuwania tych mikrozanieczyszczeń. Zastosowana jednak w układzie technologicznym uz-

datniania wody, głównie do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, może poprawić skuteczność usuwania metali ciężkich. Preferowany jest wówczas sorbent ziarnisty.

Duży stopień usuwania rozpuszczonych w wodzie metali ciężkich zapewnia wymiana jonowa na żywicach syntetycznych oraz procesy membranowe. W przypadku usuwania kationów metali oraz ich dodatkowo naładowanych związków przydatne są kationity, natomiast anionity zapewniają dobre efekty usuwania metali występujących w postaci anionów. Takie formy metali mogą być obecne w wodach zawierających ligandy tworzące z metalami ujemnie naładowane połączenia.

Badania skuteczności infiltracji wykazały, iż w wyniku zachodzących tam procesów jednostkowych usuwane mogą być również metale ciężkie. Dominujący udział w obniżaniu ich zawartości mają: sorpcja, wymiana jonowa oraz strącanie i współstrącanie. Skuteczność tych procesów w usuwaniu metali wynosi odpowiednio jak 1:1.000:100.000 [9] i świadczy o roli mechanizmu strącania i współstrącania metali do ich trudno rozpuszczalnych połączeń, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Efektywność procesu jest funkcją wielu parametrów, a do najważniejszych zaliczyć należy: pojemność sorpcyjną gleb i gruntów, pH, potencjał oksydacyjno-redukcyjny i rodzaj metalu. Jednakże w przypadku wyczerpania pojemności sorpcyjnej osadów obecnych w stawach infiltracyjnych i gruntu oraz powstania warunków do rozpuszczania metali, istnieje niebezpieczeństwo uwalniania do wody metali wcześniej zasorbowanych.

Usuwanie radionuklidów

W większości przypadków procesy stosowane do usuwania metali ciężkich są także przydatne w obniżaniu zawartości radionuklidów. Wyjątek stanowi radon, który jako gaz bardzo skutecznie jest usuwany podczas intensywnego napowietrzania wody. Zapewnienie dużej ilości powietrza, 25+50 razy większej od objętości wody, umożliwiło usunięcie radonu w 95+99 % [15]. W przypadku pozostałych radionuklidów, w zależności od ich rodzaju i formy występowania, skuteczne są procesy usuwania zawieszin wraz z zasorbowanymi radionuklidami, wymiana jonowa na kationitach lub anionitach, procesy membranowe, sorpcja na węglu aktywnym, wodorotlenku żelaza i uwodnionym MnO_2 ,

Tabela 1. Skuteczność procesów jednostkowych w usuwaniu radionuklidów pochodzenia naturalnego [15,16, 17]

Usuwanie radonu		Usuwanie uranu	
Metoda	Skuteczność, %	Metoda	Skuteczność, %
Napowietrzanie: – na wieżach z wypełnieniem, – sprężonym powietrzem, – przez rozdeszczanie	95+ 99 97+ 99 70+99	Wymiana anionów	90+ 100
		Zmiękczenie wapnem	85 + 99
		Odwrotna osmoza	90+ 99
Adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym	62+ 92	Koagulacja–filtracja	80+ 98
Usuwanie radu		Sorpcja na: – aktywowanym tlenku glinowym – granulowanym węglu aktywnym	90+ 99 90
Wymiana kationów	81+90		
Odwrotna osmoza	90+95		
Zmiękczenie metodą wapno–soda	80 +98		
Elektrodializa	90		
Adsorpcja na: –substancji kompleksującej – podłożu piaszkowym impregnowanym MnO_2	90 + 99 90		
Niskociśnieniowa filtracja przez membrany	> 93	Koagulacja solami: żelaza ($\text{pH}=6$ i 10) glinu: $\text{pH}=10$ $\text{pH}=6$	80+ 85 90+ 95 80+ 85
Utlenianie żelaza (filtracja)	0 +90	Wymiana kationów w cyklu: wodorowym ($\text{pH}=3,5$) wapniowym ($\text{pH}=4$) sodowym ($\text{pH}<7$)	90+ 95 70 70+ 85
Filtracja przez złożo piaskowe płukane kwasem Jonity selektywne	80 + 90 98		

Tabela 2. Skuteczność technologii w usuwaniu radionuklidów pochodzenia antropogenicznego (%) [15]

Radionuklid	Koagulacja + sedymentacja	Dawkowanie glin + koagulacja + sedy- mentacja	Filtracja przez złoże z zeolitu manganowego	Zmiękczenie wapnem	Wymiana jonowa			Filtracja przez złoże pokryte MnO ₂	Odwrócona osmoza
					Kationity	Anionity	Złoże mieszane		
Fosfor – 32	63+ 99	97+ 99	79+ 99	–	–	–	–	–	
Fosfor – 31,32	67+ 94	–	99	90	96 + 97	99	96	–	
Kobalt – 60	8+ 23	–	–	–	–	–	90+ 99	99,9	
Stront – 89, 90	2+ 5	–	–	–	–	–	99	99,9	
Stront – 89	0+ 58	0+ 51	1+ 13	75+ 99	99	5 + 7	99	–	
Itr – 91	40+ 99	34+ 99	84+ 99	90	86 + 93	94+ 98	98+ 99	75	
Niob – 95	2+ 99	95+ 99	91+ 96	90	58+ 75	96 + 99,9	99	–	
Kadm – 115	–	65+ 95	60+ 99	90	98,5	0	99	99,9	
Jod – 131	0+ 75	0+ 10	0+ 53	98	–	99,9	96+ 98	–	
Cez – 134	–	–	–	–	–	–	–	98	
Lantan – 140	1+ 84	28+ 84	40	90	98+99	36+42	99	96	

a także chemiczne metody zmiękczenia, koagulacja oraz infiltracja (głównie realizowana w stawach). Podobnie jak w przypadku usuwania metali ciężkich, istotnymi parametrami technologicznymi są: pH, rodzaj i dawka stosowanych chemikaliów i sorbentów, prędkość filtracji oraz rodzaj usuwanego radionuklidu.

Efekty usuwania radionuklidów pochodzenia naturalnego i antropogenicznego przedstawiono w tabelach 1 i 2. Z informacji tych wynika, iż możliwe jest skuteczne usuwanie tych mikrozanieczyszczeń z wody przy zastosowaniu właściwego układu technologicznego uzdatniania wody oraz poprawnej jego eksploatacji. Usunięcie radionuklidów z wody nie eliminuje problemu ich wpływu na środowisko. Pozostaje w dalszym ciągu do rozwiązania sposób skutecznego unieszkodliwiania radioaktywnych odpadów powstających podczas oczyszczania wód o nadmiernej radioaktywności.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych

W zanieczyszczonych wodach obecna jest zwykle mieszanina różnych mikrozanieczyszczeń organicznych, dlatego najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie procesu usuwającego równocześnie wszystkie zanieczyszczenia. Wymóg ten w największym stopniu spełnia sorpcja na węglu aktywnym, usuwająca zarówno mikrozanieczyszczenia pierwotne jak i wtórne. Z uwagi na duże koszty eksploatacyjne procesu sorpcji, poprzedzać ją powinny skuteczna koagulacja, sedymentacja i filtracja, mogące usunąć 60+80 % związków organicznych (w tym również mikrozanieczyszczenia). Wśród procesów wstępnego oczyszczania wody bardzo dużą rolę odgrywa koagulacja, która przy zachowaniu optymalnych parametrów technologicznych zapewnia usuwanie pestycydów, WWA, SPC oraz prekursorów ChZO, a głównie ich postaci słabo rozpuszczalnych w wodzie.

Sorpcję na węglu aktywnym należy stosować bezwzględnie po chemicznym utlenianiu w celu usunięcia z wody powstałych ewentualnie mikrozanieczyszczeń wtórnych. Pomimo, iż sorpcja traktowana jest jako proces nieodwracalny w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych, jej efektywność nie zawsze jest w pełni zadowalająca. Skuteczność procesu generalnie zwiększa się wraz z dawką sorbentu pylistego oraz z czasem sorpcji, lecz w głównym stopniu zależy od rodzaju usuwanych sorbatów. Stwierdzono, iż była ona mało skuteczna w usuwaniu pestycydów fosforoorganicznych i chloropochodnych kwasu arylo- i alkilooctowego [18] oraz niektórych PCB [19]. Zdaniem niektórych autorów skuteczność usuwania substancji trudno sorbowalnych można zwiększyć stosując przed sorpcją utlenianie ozonem, gdyż powoduje on transformację związków refrakcyjnych do form

biodegradowalnych, które mogą być usuwane przez mikroorganizmy zasiedlające złoże węglowe.

Kolejnym procesem usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych jest utlenianie chemiczne, które nie jest obojętne dla składu wody i prowadzi do powstawania pośrednich produktów utleniania. Rodzaj tych związków, ich stężenie i toksyczność zależą od składu wody, stosowanego utleniacza, jego dawki i czasu kontaktu z oczyszczaną wodą. Najczęściej wymagane dawki utleniaczy są bardzo duże, a czasy kontaktu długie i nie zawsze możliwe do zapewnienia w zakładach uzdatniania wody. Zachowanie nawet optymalnych parametrów technologicznych procesu często nie zapewniało całkowitego rozkładu niektórych utlenianych pestycydów, SPC, WWA i ChZO [18, 20].

Wielu autorów twierdzi, że najmniejsze ilości produktów ubocznych powstają przy zastosowaniu oprócz ozonu lub H₂O₂ także promieniowania UV lub promieniowania jonizującego. Równoczesne napromieniowanie wody umożliwia również utlenienie związków opornych na działanie utleniaczy chemicznych. Z uwagi na niebezpieczeństwo powstawania związków uciążliwych należy unikać utleniania wstępnego, a proces utleniania chemicznego traktować jako ostateczną możliwość technologiczną po wykorzystaniu innych, bardziej bezpiecznych metod. Jeżeli nie można zrezygnować z utleniania chemicznego, to w układzie oczyszczania kolejnym procesem musi być sorpcja na węglu aktywnym.

Do usuwania niektórych pestycydów oraz SPC o charakterze jonowym możliwe jest wykorzystanie dekatonizacji lub deanionizacji, w zależności od rodzaju usuwanego związku. Skuteczne obniżenie zawartości mikrozanieczyszczeń organicznych, zarówno pierwotnych jak i wtórnych, zapewniają także procesy membranowe, szczególnie przy zastosowaniu membran "ściśłych", wykorzystywanych w odwróconej osmozie. Ze względów ekonomicznych metody te wykorzystuje się przede wszystkim tam, gdzie nie ma innych, tańszych możliwości pozyskania wody słodkiej oraz do przygotowania wody ultraczystej.

Procesem zalecanym do usuwania lotnych ChZO jest intensywne napowietrzanie, które czasami dla zwiększenia efektów poprzedzane jest chemicznym utlenianiem. Zastosowanie utleniaczy chemicznych powoduje ryzyko powstawania szkodliwych produktów ubocznych.

Metodą bezreagentową jest infiltracja, która będąc procesem naturalnym zapewnia usuwanie WWA i pestycydów, a w mniejszym stopniu SPC oraz ChZO. O całkowitej skuteczności infiltracji decydują sprawności procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych przebiegających w wodzie, osadzie dennym i gruncie. Dominującą rolę w uzyskiwanej sprawności przypisuje się sorpcji, stąd większa jest skuteczność obniżania zawartości

związków słabo rozpuszczalnych niż dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Wykazano, że bardziej przydatna w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych jest infiltracja sztuczna, a uzyskane efekty oczyszczania są wprost proporcjonalne do czasu pasażu wody w gruncie. Infiltracja w stawach infiltracyjnych i 30-dobowy pasaż wody w gruncie obniżyły zawartość WWA z 315 do 92,3 ng/dm³ [21], natomiast skrócenie czasu pasażu wody w gruncie do około 5 dób nie zmieniło zawartości WWA obecnych w wodzie wstępnie oczyszczonej metodą koagulacji siarczanem glinu. Brak efektów usuwania WWA był również spowodowany faktem, iż po koagulacji pozostały w wodzie rozpuszczone WWA.

Podsumowanie

Niewłaściwe unieszkodliwianie odpadów powstających w wyniku działalności gospodarczej człowieka jest powodem obecności mikrozanieczyszczeń antropogenicznych w wodach naturalnych – głównie powierzchniowych – narażonych na bezpośredni kontakt z tymi odpadami. Wyemitowane do środowiska mikrozanieczyszczenia w postaci nie zmienionej lub po odpowiednich transformacjach powracają do środowiska wodnego wraz z opadami atmosferycznymi, odciekami z wysypisk odpadów, spływami powierzchniowymi oraz ściekami. Pewne ilości mikrozanieczyszczeń wtórnych mogą powstawać również podczas oczyszczania wody.

Ujemny wpływ mikrozanieczyszczeń na zdrowie odbiorców wody powoduje, że istnieje bezdyskusyjna konieczność usuwania tych substancji z wody przeznaczonej do zaopatrzenia ludności. Uzyskać to można stosując właściwe układy technologiczne oczyszczania wód oraz przestrzegając wymaganego reżimu technologicznego. Najczęściej nie wystarczają już procesy dotąd tradycyjnie stosowane. Ustalając układ technologiczny należy dbać o to, aby usuwanie zanieczyszczeń miało pierwszeństwo przed ich niszczeniem, np. utleniaczami chemicznymi.

Analiza skuteczności i możliwości stosowania w warunkach technicznych różnych procesów jednostkowych wskazuje, że do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych niezbędna jest sorpcja na węglu aktywnym poprzedzona efektywnym oczyszczeniem wstępnym. Eliminację metali ciężkich zapewnić może skuteczne strącanie ich słabo rozpuszczalnych związków i następnie usunięcie ich z wody. Do usuwania radionuklidów często niezbędna jest wymiana jonowa.

Z uwagi na fakt, iż w wodach mogą występować zarówno mikrozanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne, wybór procesów oczyszczania jest trudny, a układ technologiczny zapewniający skuteczne oczyszczanie takiej wody może być bardzo

rozbudowany. Uproszczenie układu oczyszczania wody powierzchniowej może często zapewnić sztuczna infiltracja – metoda naturalna i bezreagentowa.

LITERATURA

1. J. M. NEFF: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, London, 1979.
2. L. G. WILLIAMS et al.: Journal AWWA, No. 4, 1973, p. 275.
3. W. ROSZAK: Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia. Wyd. UW, Wrocław 1991.
4. W. SALOMONS, B. L. BAYNE, E. K. DUURSMA, U. FÖRSTNER: Pollution of the North Sea; An assessment. Springer-Verlag, 1988.
5. H. GREINERT, A. JĘDRZAK, M. DRAB: Arch. Ochr. Środow., nr 3-4, 1988, ss. 155-173.
6. M. PRZYMUS-WICHERKIEWICZ, J. GÓRSKI: Zesz. Nauk. AGH, nr 31, Sozologia i Sozotechnika, 1991, ss. 209-214.
7. J. KWAPULIŃSKI, J. MIROSLAWSKI: GWiTS, nr 9, 1990, ss. 180-189.
8. B. OSMULSKA-MRÓZ, K. SADKOWSKI: Ochr. Środow. (wyd. IOŚ), nr 2, 1991, ss. 73-84.
9. U. FÖRSTNER, G. T. W. WITMANN: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, 1981.
10. S. WAGNER, B. SCHINK: Wat. Res., No. 5, 1987, pp. 615-622.
11. M. PAWLACZYK-SZPIŁOWA i in.: Raporty Inst. Inż. Ochr. Środow. PWR. nr SPR-51/90.
12. E. HEYBROWICZ, J. RYBINSKI: Usuwanie metali ciężkich z wody i ścieków. Mat. konf., Warszawa 1988, ss. 235-244.
13. R. L. VALENTINE, K. S. SPANGLER, J. MRYER: Journal AWWA, No. 3, 1990 pp. 66-71.
14. M. ŚWIDARSKA-BRÓZ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie wybranych metali z wody. Wyd. PWR., Wrocław 1985.
15. J. D. LOWRY, S. B. LOWRY: Journal AWWA, No. 7, 1988, pp. 50-64.
16. A. NORMAN, Hahn Jr.: Journal AWWA, No. 7, 1988, pp. 71-78.
17. T. J. SORG: Journal AWWA, No. 7, 1988, pp. 105-111.
18. M. ZDYBIEWSKA: Nowa Techn. w Inż. Sanit., nr 15, Wodoc. i Kanal. Arkady, Warszawa 1982.
19. M. CHEVRENIL, L. GRANIER, A. CHESTERIKOFF, R. LETOLLE: Wat. Res., No. 11, 1990, pp. 1325-1333.
20. M. G. NICKELSON, W. J. COOPER, C. N. KURUCZ, T. D. WALTER: Env. Sci. Techn., No. 1, 1991, pp. 144-152.
21. M. BŁAŻEJEWSKI: Ochrona Środowiska, nr 2(15), 1983, ss. 7-13.

MICROPOLLUTANTS AND THEIR REMOVAL FROM NATURAL WATERS

The paper concentrates on the problem of water pollution by organic and inorganic micropollutants. The presence of micropollutants in surface waters should be attributed to the discharge of anthropogenic wastes. Thus, in most instances, the water pollution level reflects the intensity of environmental degradation in the area in which the watercourse originates. Some of the micropollutants (specifically the organic ones) owe their

origin to the treatment of surface waters which contain the precursors of the compounds in question. Detailed discussion has been focused on the following items: sources of origin, methods of transport into natural waters, types of the micropollutants involved, and measured concentrations. Removal potentialities are presented for both organic and inorganic micropollutants, with consideration of relevant technological problems.