

Andrzej K. M. Kabziński, Helena Grabowska, Jerzy Cyran, Renata Juszcak,
Alicja Zawadzka, Barbara T. Macioszek

Wpływ jakości wody i parametrów jej uzdatniania na usuwanie toksyn sinicowych na przykładzie wodociągu „Sulejów-Łódź”

Sinice (*Cyanophyta*), wchodzące w skład fitoplanktonu, należą do grupy gram ujemnych prokariotycznych organizmów fotosyntezujących. Charakteryzuje je brak jądra, a cytoplazma wewnętrzna (centroplazma) zawiera kwasy nukleinowe i pełni rolę jądra, jakie występuje u wyższych organizmów. Bardzo często kolonie otoczone są galaretowatym śluzem, zapewniającym spójność koloni w czasie falowania wody. Liczebność komórek sinic w 1 cm³ wody w normalnych warunkach waha się od kilkuset do kilku tysięcy, przy czym w okresach intensywnego zakwitnięcia może dochodzić do kilkuset tysięcy. Wówczas nadają one wodzie zabarwienie, zależne od dominujących gatunków. Intensywny zakwit sinic może przybierać postać piany lub nawet kożucha gromadzącego się na powierzchni wody. Kożuchy, tworzone przez żywe i obumarłe komórki, mogą być spychane przez wiatr i prąd wody do zatok oraz miejsc osłoniętych, gdzie nie są rozbijane przez fale i wiatr na mniejsze fragmenty, mogąc pozostawać tam przez dłuższy czas.

Zakwitnięcia sinic w zbiornikach wodnych są olbrzymim problemem natury higienicznej i zdrowotnej, a także estetycznej. Dostarczają dużych ilości biomasy, zmniejszając przezroczystość wody, a co za tym idzie – dostępność światła w jej głębszych warstwach oraz wytwarzają substancje zapachowe i silne toksyny (neurotoksyny i hepatotoksyny). Obecnie znanych jest ponad 40 toksycznych gatunków sinic, przy czym toksyny wytwarzają przede wszystkim takie gatunki, jak *Microcystis*, *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Nodularia* czy *Nostoc*.

Czynnikami mającymi decydujący wpływ na szybkość rozwoju ich populacji są średnia dzienna dawka energii świetlnej, średnia dobowo temperatura wody oraz odpowiednia dostępność składników mineralnych w wodzie (N, P, C, Me). Zmiany klimatyczne oraz wzrost zawartości substancji biogennej w wodach powierzchniowych są powodem stałego wzrostu procentowego udziału sinic w zakwitaniach w ostatnich kilkunastu latach [1–3].

Dr inż. A. K. M. Kabziński, mgr R. Juszcak, mgr B. T. Macioszek:
Uniwersytet Łódzki, Instytut Chemii, Pracownia Badań Środowiskowych i Biomedycznych, ul. G. Narutowicza 68, 90–136 Łódź
zebra114@chemul.uni.lodz.pl

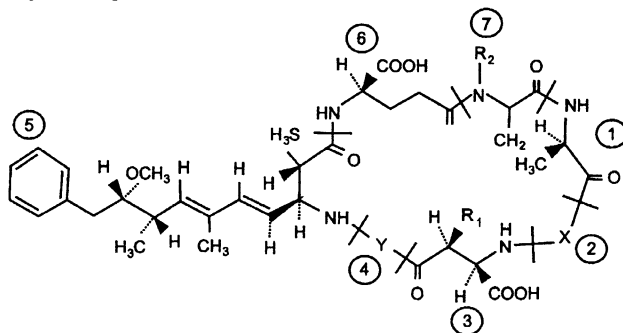
Mgr inż. H. Grabowska, inż. J. Cyran: Zakład Wodociągów i Kanalizacji
w Łodzi sp. z o.o., ul. Wierzbowa 52, Łódź 90–133
zwik@zwik.lodz.pl

Dr A. Zawadzka: Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, Łódź 90–924
zawadzka@wipos.p.lodz.pl

Toksyny wytwarzane przez sinice można podzielić na kilka grup, w zależności od mechanizmu ich toksycznego oddziaływania na organizmy [1–3]:

- neurotoksyny (anatoksyna, afanatoksyna),
- hepatotoksyny (mikrocystyna, nodularina),
- cytotoxyny (akutoficyna, scytoficyna, cyanobakteryna)
- toksyny o nie do końca poznanym mechanizmie oddziaływania toksycznego.

Szczególne zainteresowanie budzi mikrocystyna, ze względu na jej wysoką toksyczność ostrą, jak również udowodnione właściwości kancerogenne. Mikrocystyna jest cyklicznym peptydem złożonym z siedmiu cząsteczek aminokwasów (rys. 1), przy czym jej nazwa pochodzi od rodzaju dwóch zamiennych L-aminokwasów znajdujących się w pozycjach X i Y. Mikrocystyna LR w pozycji X ma wbudowaną leucynę, a w pozycji Y alaninę, mikrocystyna YR odpowiednio tryptofan i argininę, a w mikrocystynie RR w obu pozycjach znajduje się arginina.



Rys. 1. Ogólna struktura chemiczna mikrocystyny
(1–7 – cząsteczki aminokwasów)

Mikrocystyna ma zdolność do inhibicji fosfataz proteinywnych typu 1 i 2A z czego wynika, że jest ona promotorem nowotworów wątroby. Obecnie znanych jest ponad 70 izomerów mikrocystyny, a jej toksyczność ostra (LD₅₀), odniesiona do masy ciała, waha się w zakresie 50+600 µg/kg (tab. 1). Najczęściej spotykanym izomerem jest mikrocystyna LR (MC-LR). Wykazuje ona bardzo dobrą stabilność w wysokich temperaturach. Również w warunkach kwasowych i zasadowych jest stabilna przez przynajmniej kilkudziesiąt dób [4–6].

Ze względu na wysoką toksyczność ostrą oraz kancerogenność, bardzo istotne jest efektywne usuwanie mikrocystyny w procesach uzdatniania wód powierzchniowych, przy czym ważną grupę stanowią metody chemiczne oparte na reakcjach pomiędzy utleniaczami a cząsteczką mikrocystyny.

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych izomerów mikrocytyny [1–3]

Organizm	Mikrocytyna	MC Da	X	R ₁	Y	R ₂	LD ₅₀ µg/kg
Mae, Mvi	LA	909	Leu	CH ₃	Ala	CH ₃	50
Msp	AR	952	Ala	CH ₃	Arg	CH ₃	250
Mae	YA	959	Tyr	CH ₃	Ala	CH ₃	100
Mae, Ana	[D-Asp ³ ,Dha ⁷]LR	966	Leu	H	Arg	H	300
Afa, Mae, Oag	[D-Asp ³]LR	980	Leu	H	Arg	CH ₃	75
Mae, Ana, Oag	[Dha ⁷]LR	980	Leu	CH ₃	Arg	H	250
Mae, Afa, Mvi	LR	994	Leu	CH ₃	Arg	CH ₃	50
Mae	LF	985	Leu	CH ₃	Phe	CH ₃	150
Mae	LY	1001	Leu	CH ₃	Tyr	CH ₃	90
Oag, Ana, Mae	[D-Asp ³ ,Dha ⁷]RR	1009	Arg	H	Arg	H	400
Oag, Ana, Mae	[Dha ⁷]RR	1023	Arg	CH ₃	Arg	H	150
Oag, Ana, Mae	[D-Asp ³]RR	1023	Arg	H	Arg	CH ₃	250
Mae, Mvi	RR	1037	Arg	CH ₃	Arg	CH ₃	600
Mae	LW	1024	Leu	CH ₃	Trp	CH ₃	250
Msp	FR	1028	Phe	CH ₃	Arg	CH ₃	250
Mae	YM	1035	Tyr	CH ₃	Met	CH ₃	60
Mae, Mvi	YR	1044	Tyr	CH ₃	Arg	CH ₃	70
Msp	WR	1067	Trp	CH ₃	Arg	CH ₃	150

A – alanina, F – fenyloalanina, L – leucyna, M – metionina, R – arginina, W – tryptofan, Y – tyrozyna, Dha – dehydroalanina (desmetyloalanina)
D-Asp – dehydroasparagina (desmetyloasparagina)

Mae – *Microcystis aeruginosa*, Mvi – *Microcystis viridis*, Msp – *Microcystis spumigena*, Oag – *Oscillatoria agardhi*, Ana – *Anabaena spumigena*
Afa – *Anabaena flos-aquae*

Dobre wyniki daje użycie silnych utleniaczy, takich jak chlor (w postaci chloraminy, podchlorynów lub dwutlenku chloru) [7–10], a przede wszystkim ozon [9–12]. Skuteczność reakcji utleniania, w zależności od warunków badań, wahała się w granicach 80÷100% dla mikrocytyny i 30÷100% dla żywych komórek sinic. Dawki zastosowanego ozonu wynosiły 0,2÷1,5 gO₃/m³ w wypadku usuwania toksyny oraz 1,0÷3,7 gO₃/m³ dla komórek *Microcystis* [13,14].

Badania autorów dowodzą, że mikrocytyna występuje w wodach wielu jezior i zbiorników zaporowych na terenie Polski. Zawartość MC-LR w suchej masie materiału biologicznego pobranego ze Zbiornika Jeziorskiego i Zbiornika Włocławskiego wahała się w szerokim zakresie 7÷595 mg/kg [15–17]. W wypadku Zbiornika Sulejowskiego na Pilicy, wartość ta wahała się w zakresie 3÷469 mg/kg, a jej zawartość w wodzie zalewu dochodziła do 6,8 mg/m³ (tab. 2) [15–17].

Tabela 2. Zawartość mikrocytyny LR w suchej masie glonów i w wodzie ze Zbiornika Sulejowskiego w latach 1993–2002 (maj–listopad) [15–17]

Rok	MC-LR w glonach, mg/kg		MC-LR w wodzie, mg/m ³	
	zakres	średnia	zakres	średnia
1993	16÷149	74 ±56	–	–
1994	5÷191	81 ±71	–	–
1995	8÷427	120 ±111	0,0÷6,8	2,3 ±1,8
1996	6÷227	99 ±67	0,0÷5,3	1,9 ±1,2
1997	7÷286	103 ±86	0,0÷4,6	1,5 ±1,4
1998	4÷168	76 ±53	0,0÷2,7	0,8 ±0,7
1999	5÷469	136 ±124	0,0÷5,1	2,4 ±2,1
2000	6÷395	124 ±120	0,0÷6,3	2,3 ±1,9
2001	3÷196	84 ±79	0,0÷2,5	0,7 ±0,6
2002	10÷456	141 ±122	0,0÷5,4	2,1 ±1,5

W niniejszej pracy omówiono wyniki badań przeprowadzonych w 2002 r. dla wodociągu „Sulejów-Łódź”, dotyczących wpływu wskaźników fizyczno-chemicznych i hydrobiologicznych ujmowanej wody oraz parametrów procesu uzdatniania na efektywność usuwania mikrocytyny.

Materiał i metodyka badań

Woda ze Zbiornika Sulejowskiego jest pobierana z głębokości około 5 m poniżej lustra wody w miejscowości Bronisławów. Woda na ujęciu poddawana jest wstępnemu utlenianiu dwutlenkiem chloru lub awaryjnie chlorem i następnie przesyłana do stacji uzdatniania wody w Kalinku koło Łodzi. Uzdatnianie wody obejmuje następujące procesy jednostkowe:

- redukcja chlorynów (produkt wstępnego utleniania dwutlenkiem chloru) siarczanem żelaza(II),
- wstępna alkalizacja wapnem hydratyzowanym,
- sorpcja na pylistym węglu aktywnym (tylko w wypadku wód silnie zanieczyszczonych),
- koagulacja w klarownikach z warstwą osadu zawieszonoego (siarczan glinu, krzemionka aktywna),
- korekta pH mlekiem wapiennym i ługiem sodowym,
- filtracja pospieszna na złożach antracytowo-piaskowych i piaskowych,
- utlenianie ozonem,
- dezynfekcja dwutlenkiem chloru i chlorem.

Uzdatniona w ten sposób woda jest następnie tłoczona do zbiorników magazynowych „Łódź-Chojny”, skąd rozprowadzana jest w sieci miejskiej [18–20].

Próbki wody w okresie od maja do listopada 2002 r. pobierano bezpośrednio ze Zbiornika Sulejowskiego (0,5 m poniżej lustra wody oraz około 5,0 m poniżej lustra wody), a także ze stacji uzdatniania wody w Kalinku oraz z odpływu wody z pompowni „Chojny” do sieci miejskiej. Wodę każdorazowo pobrano do ciemnych butelek o pojemności 2,0 dm³, utrwalono azydkiem sodu o stężeniu 0,05% i schłodzono do temperatury 4 °C. Próbki wody (1000 cm³) następnie przefiltrowano w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych (filtr 0,47 m, Schleider and Schnell, Niemcy), po czym wstępnie zateżono metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE – Solid Phase Extraction). Kolumnienki do SPE kondycjonowano izopropanolem, etanolem, metanolem oraz wodą zdejonizowaną. Po zateżeniu próbek kolumnienki odmyto w odwrotnej kolejności. Otrzymane frakcje ponownie rozpuszczono w wodzie zdejonizowanej i rozdzielono metodą SPE kolejno na kolumnienkach NH₂ i CN oraz SAX i DEA. Po odparowaniu koncentratu w strumieniu gazu obojętnego (azot, argon) suchą pozostałość rozpuszczono w buforze do HPLC [15,21–23].

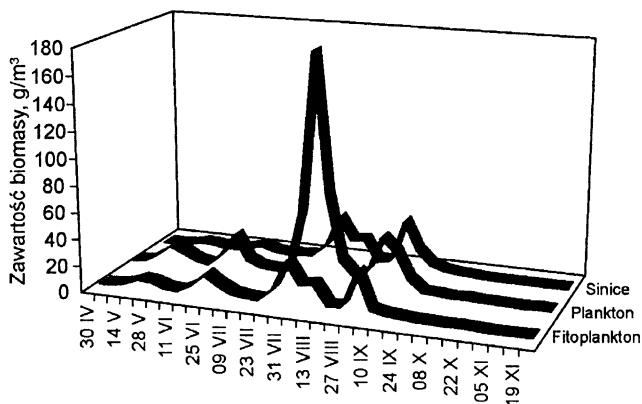
Próbki wody po wstępnym zateżeniu i oddzieleniu od matrycy organicznej oznaczono następnie metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej w odwróconych fazach (RP-HPLC), porównując czasy retencji dla kilku różnych kolumn typu C18 (Spherisorb 5S ODS2, Resolve C18, Econosil), z pomiarem absorbancji przy długości fali 240 nm. Próbki rozdzielono metodą izokratyczną oraz gradientową, stosując do elucji acetonitryl, metanol, bufor octanowy i bufor amonowy przy szybkości elucji 1,0 cm³/min [15,21–23]. W celu kontroli jakości rozdzielania wykonywano dodatkowo, dla niektórych próbek, analizę aminokwasową [19]. Zawartość jonów metali w próbkach oznaczono metodą spektroskopii absorpcji atomowej (AAS), stosując spektrometr absorpcji atomowej SPECTRA 250 Plus (Varian, USA) z generatorem wodorków, przystawką ETC i nasadką ATC.

Substancje biogenne, tj. jony amonowe, azotany(III), azotany(V) i fosforany, a także fosfor ogólny oraz ogólny węgiel organiczny (OWO) i rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) oznaczono spektrofotometrycznie według PN, a pH i zawartość tlenu rozpuszczonego oznaczono według norm polskich i europejskich. Oznaczanie całkowitej zawartości biomasy sinic, fitoplanktonu oraz całkowitej masy planktonu (fitoplankton + zooplankton + sinice) wykonano za pomocą mikroskopu odwróconego MOD-2 według PN-87/C-05551 [19]. Analizę statystyczną wyników wykonano przy pomocy programów Excel, Statgraphics 3 oraz Statistica.

Dyskusja wyników

Przebieg zmian zawartości biomasy planktonu, fitoplanktonu oraz sinic w wodzie Zbiornika Sulejowskiego w okresie badawczym (maj–listopad 2002 r.) przedstawiono na rysunku 2.

W całym okresie badawczym, przy zawartości MC-LR w ujmowanej wodzie w zakresie 0,77±5,42 mg/m³, zmniejszenie jej zawartości wahało się w granicach 84,7±100% (tab. 3), przy dawkach dwutlenku chloru (wstępne utlenianie i dezynfekcja) w granicach 1,7±2,8 gClO₂/m³ oraz dawkach ozonu w zakresie 1,36±3,46 gO₃/m³ (tab. 4). W praktyce średnie zmniejszenie zawartości mikrocytyny LR wynosiło 93,8±4,8% i było najwyższe, w porównaniu do wcześniejszych okresów badawczych (1998 r. – 91,6%, 1999 r. – 90,0%, 2000 r. – 73,6%, 2001 r. – 81,6%). Średnie zmniejszenie



Rys. 2. Zmiany zawartości biomasy planktonu, fitoplanktonu oraz sinic w wodzie Zbiornika Sulejowskiego (maj–listopad 2002 r.)

zawartości pozostałych izomerów mikrocytyny wynosiło 87,9±9,8% i było zbliżone do wcześniejszych rezultatów (1998 r. – 60,5%, 1999 r. – 88,6%, 2000 r. – 87,4%, 2001 r. – 79,8%) [18,19]. Uzyskane w praktyce technologicznej wyniki były bardzo zbliżone lub nawet lepsze od cytowanych w literaturze rezultatów badań otrzymanych w warunkach laboratoryjnych lub półtechnicznych.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, wskaźniki fizyczno-chemiczne wody, takie jak temperatura, zawartość biomasy planktonu, fitoplanktonu czy sinic miały niekorzystny wpływ na efektywność zmniejszania zawartości mikrocytyny LR w wodzie (rys. 3). Wynika to z faktu, że dostarczają one dodatkowo biomasę i węgiel organiczny, który zużywał dwutlenek chloru, a przede wszystkim ozon, obniżając tym samym efektywność utleniania MC-LR i innych jej izomerów. Badania laboratoryjne innych autorów udowodniły, że obecność biomasy (liofilizaty komórek sinicowych) pogarszała efektywność usuwania mikrocytyny z roztworów modelowych nawet o 40÷50% [24–27]. Podobnie wyższa temperatura, sprzyjając rozwojowi kolonii mikroorganizmów, powoduje pogorszenie warunków utleniania domieszki wody dwutlenkiem chloru i ozonem. Obecność tlenu oraz twardość wody były z kolei czynnikami poprawiającymi efektywność usuwania mikrocytyny, przy czym obecność tlenu jest dowodem na zmniejszanie się zakwit i poprawę warunków hydrobiologicznych w zbiorniku. Poza tym obecność tlenu wspiera prawdopodobnie działanie ozonu, biorąc udział w licznych reakcjach wolnorodnikowych. Mniej jasny jest wpływ twardości wody na efektywność jej uzdatniania, nie mniej efekt ten był obserwowany przez autorów już w wielu badaniach [18,19].

Uzyskane wyniki wykazały, że w zasadzie nie zaobserwowano wpływu obecności substancji biogennej na skuteczność usuwania mikrocytyny LR (rys. 3). Ujemne korelacje wystąpiły jedynie pomiędzy zawartością RWO ($r=-0,4732$) oraz OWO ($r=-0,5179$) a efektywnością utleniania mikrocytyny. Zależność ta wynika z faktu, że zarówno RWO jak i OWO są ogólnymi wskaźnikami zawartości związków organicznych rozpuszczonych w wodzie oraz obecnych w zawiesinach. Związki organiczne zużywają ozon w procesie oczyszczania wody, konkurując z mikrocytyną, pogarszając tym samym skuteczność jej oczyszczania. Przez kilka sezonów badawczych zaobserwowano korelację pomiędzy zawartością azotanów(III) w wodzie a efektywnością utleniania mikrocytyny dwutlenkiem chloru i ozonem [18,19]. Jest ona trudna do wytłumaczenia, a mechanizm takiego oddziaływania nie został do tej pory poznany, gdyż azotany(III) zużywają zarówno

Tabela 3. Zawartość mikrocytyny LR na poszczególnych etapach uzdatniania wody (wartości średnie)

Data 2002 r.	Zbiornik Sulejowski mg/m ³	Komora sit mg/m ³	Stacja uzdatniania wody (po ozonowaniu) mg/m ³	Dopływ do miasta mg/m ³	Zmniejszenie zawartości MC-LR %
06–09 VIII	2,42	4,48	0,36	0,20	91,7
13–16 VIII	4,78	2,58	0,42	0,32	93,3
20–23 VIII	1,47	0,70	0,18	0,07	95,2
27–30 VIII	0,92	0,58	0,13	0,07	92,4
03–06 IX	1,18	1,23	0,18	0,18	84,7
10–13 IX	5,42	2,56	0,36	0,20	96,3
17–20 IX	1,16	1,10	0,13	0,11	90,5
24–27 IX	0,96	0,68	0,07	0,00	100,0
01–04 X	0,77	2,26	0,10	0,00	100,0

Tabela 4. Wskaźniki jakości wody ze Zbiornika Sulejowskiego i parametry procesu utleniania (wartości średnie)

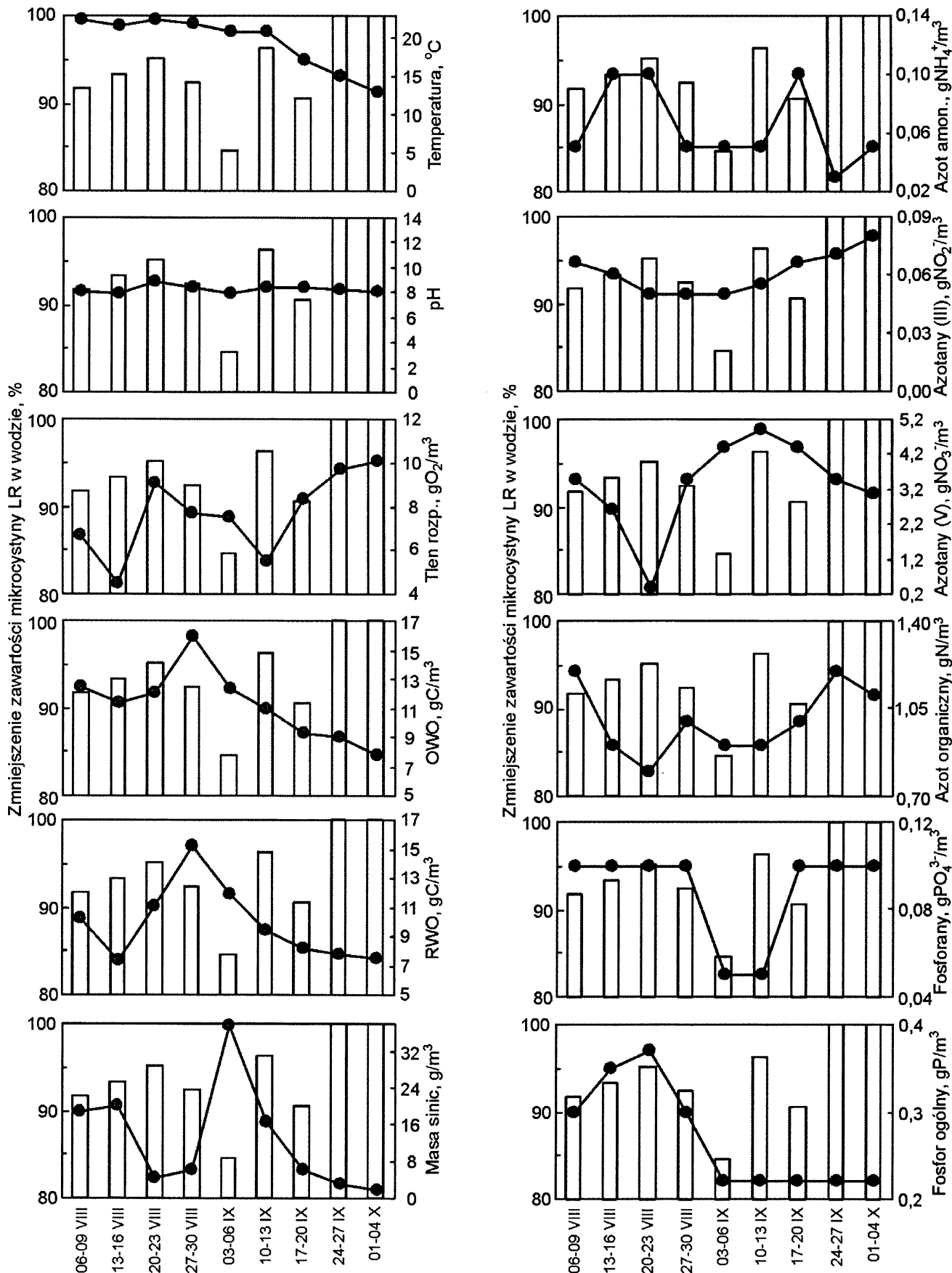
Data 2002 r.	Woda ze Zbiornika Sulejowskiego					Proces utleniania		
	biomasa całkowita g/m ³	biomasa sinic g/m ³	MC-LR mg/m ³	OWO gC/m ³	pH	dawka ozonu gO ₃ /m ³	ozon pozostały gO ₃ /m ³	dawka dwutlenku chloru gClO ₂ /m ³
06–09 VIII	10,270	9,924	2,42	12,50	8,1	3,08	0,06	2,3
13–16 VIII	10,868	10,064	4,78	11,35	7,9	3,46	0,07	2,8
20–23 VIII	5,214	2,276	1,47	12,00	8,8	2,88	0,09	2,5
27–30 VIII	7,971	3,316	0,92	15,86	8,4	2,72	0,06	2,5
03–06 IX	22,289	18,650	1,18	12,26	7,9	2,50	0,06	2,5
10–13 IX	16,016	3,564	5,42	10,87	8,3	1,80	0,05	2,8
17–20 IX	2,266	1,329	1,16	9,31	8,4	1,69	0,07	2,0
24–27 IX	3,899	3,095	0,96	8,96	8,2	1,36	0,06	1,8
01–04 X	3,367	1,865	0,77	7,75	8,1	1,85	0,12	1,7

dwutlenek chloru jak i przede wszystkim ozon, będąc konkurentem mikrocytyny.

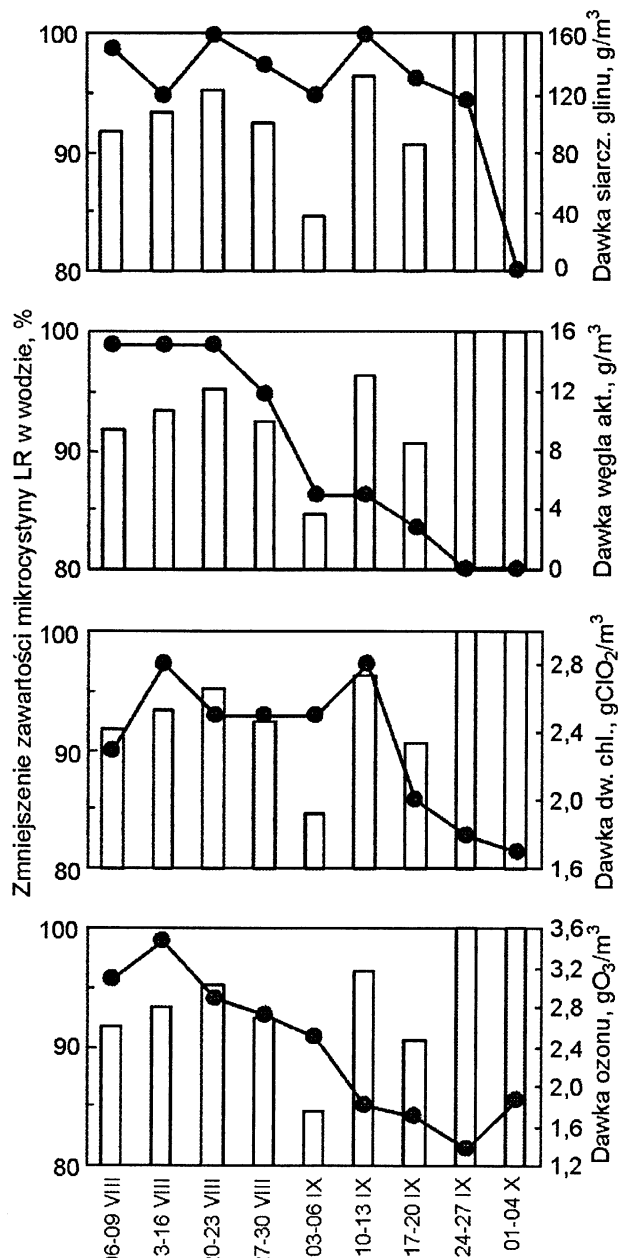
Najistotniejszym problemem badawczym było określenie wpływu sposobu uzdatniania wody na skuteczność usuwania toksyn sinicowych (rys. 4 tab. 4). Brak korelacji z ilością węgla aktywnego i siarczanu glinu pokazuje ich nieznaczny wpływ na uzdatnianie wody w wypadku obecności mikrocytyny, co potwierdzają dotychczasowe dane literaturowe [9,28–35]. Pokazują one jasno, że węgiel aktywny, stosowany zarówno w postaci ziarnistej jak i pylistej, był mało efektywny w usuwaniu mikrocytyny. Zastosowanie węgla pylistego w stosunku do zawartości toksyn sinicowych w zakresie od 10:1 do 100:1 umożliwiło usuwanie mikrocytyny z czystych roztworów wzorcowych (<3 mg/m³), podczas gdy dodatek nawet niewielkich ilości materiału biologicznego (liofilizaty komórkowe) powodował obniżenie skuteczności usuwania zaledwie do kilku procent efektywności początkowej [9,28–30]. W badaniach laboratoryjnych [31] wykazano przydatność węgla aktywnego (granulowany i pylisty) tylko w wąskim zakresie zawartości MC-LR (0,1+0,5 mg/m³) dla czystej wody, podczas gdy dla rzeczywistych wód powierzchniowych efektywność usuwania była poniżej 40% wartości początkowej. Podobnie niskie wartości uzyskano w badaniach [32]. Sam węgiel aktywny adsorbując mikrocytynę może stać się także wtórnym źródłem zanieczyszczenia wody [33]. Ujemne korelacje pomiędzy efektywnością usuwania mikrocytyny a ilością zużywanego węgla aktywnego mogą świadczyć o jej ewentualnej kumulacji na węglu. Koagulacja ma jeszcze mniejszą skuteczność usuwania mikrocytyny z wody niż

adsorpcja na węglu aktywnym [28,29]. Niemniej efektywność tego procesu może być w niewielkim stopniu optymalizowana poprzez dobór pH procesu [34]. Koagulacja usuwa około 40+80% komórek *Microcystis*, około 90+100% *Anabaena*, lecz tylko 30% *Planktothrix* [35]. Sama koagulacja może też mieć skutek negatywny, wpływając na proces lizy (rozpad) komórek i uwalnianie toksyn do wody w procesie jej uzdatniania. Wartość współczynnika korelacji ($r=-0,7077$) uzyskanego w badaniach świadczy, że proces lizy może zachodzić z dużą wydajnością, wzbogacając uzdatnianą wodę w różne izoformy mikrocytyny. Problem ten jest przedmiotem dalszych badań.

Najważniejszym etapem przy usuwaniu hepatotoksyn sinicowych jest wstępne utlenianie i dezynfekcja dwutlenkiem chloru (stosowany w wodociągach łódzkich zamiast chloru [36]) oraz utlenianie ozonem (tab. 4, rys. 4). Brak dotychczas danych dotyczących zastosowania dwutlenku chloru do utleniania mikrocytyny, choć mechanizm jego oddziaływania może być podobny do tego, jaki występuje dla chloru. Według danych literaturowych, zastosowanie chloru w ilości powyżej 1,0 gCl₂/m³ usuwało średnio około 95% MC-LR, podczas gdy chloramina dawała efektywność tylko w granicach 40+80% [12,37]. Z obserwacji tych wynika również, że dolną granicą dla efektywnego działania chloru była dawka 0,5 gCl₂/m³ [12,37,38]. Uzyskane wyniki były lepsze niż w wypadku stosowania jako czynnika chlorującego podchlorynów sodu i wapnia, gdyż ich efektywność bardzo szybko spadała w miarę wzrostu stężenia, co wynikało prawdopodobnie z problemów związanych z utrzymaniem odpowiedniego pH reakcji [8,39].



Rys. 3. Wpływ wskaźników fizyczno-chemicznych i biologicznych ujmowanej wody na efektywność zmniejszania zawartości mikrocytyny LR



Rys. 4. Wpływ parametrów uzdatniania wody ujmowanej na efektywność zmniejszania zawartości mikrocytyny LR

Uzyskana wartość współczynnika korelacji pomiędzy ilością dwutlenku chloru a efektywnością usuwania mikrocytyny ($r=-0,7421$) może wskazywać na przyrost jej zawartości w wodzie uzdatnianej w wyniku lizy komórek sinicowych po procesie wstępnego utleniania dwutlenkiem chloru. Z drugiej strony sytuacja taka sprzyja zwiększeniu dostępności toksyny na działanie ozonu ze względu na fakt, iż nie jest ona chroniona przez błonę komórkową po przejściu materiału zawartego w cytoplazmie do wody. Podobne zależności dotyczące zastosowania dwutlenku chloru zaobserwowano także w latach poprzednich [19].

Wyniki badań laboratoryjne wykazały, że skuteczne dawki ozonu mieściły się w zakresie $1,0\pm 1,5$ gO₃/m³ [11,30,40], lecz w późniejszych badaniach wykazano skuteczność ozonu już w zakresie dawek $0,2\pm 1,5$ gO₃/m³, przy zawartości MC-LR 10 ± 500 mg/m³ i efektywności jej usuwania $50\pm 100\%$, to jednak odnosiły się one do warunków laboratoryjnych i półtechnicznych,

w których zastosowano tylko liofilizaty komórek sinicowych i czyste roztwory wzorców MC-LR [11,13,25,40]. Występujący w badaniach zakres dawek ozonu $1,4\pm 3,5$ gO₃/m³ odnosił się do warunków rzeczywistych w skali technicznej, w których – obok mikrocytyny – woda zawierała także inne liczne zanieczyszczenia organiczne zużywające ozon. Dawki ozonu były dobierane w taki sposób, aby wystarczył on na całkowite utlenienie wszystkich organicznych zanieczyszczeń i aby zawartość ozonu resztkowego w wodzie uzdatnionej wahała się w granicach $0,1\pm 0,2$ gO₃/m³. Zastosowany czas kontaktu ozonu z wodą był dłuższy niż podają to dane literaturowe i wynosił – w zależności od ilości uzdatnianej wody i prędkości przepływu – od 25 min do 40 min. Z danych doświadczalnych uzyskanych w takich warunkach ozonowania wynikało, że średnie efektywne zmniejszenie zawartości MC-LR wynosiło $84,7\pm 100,0\%$ (tab. 3), a innych izomerów mikrocytyny mieściło się w zakresie $70,2\pm 100,0\%$.

Brak danych literaturowych, dotyczących usuwania innych izoform mikrocytyny podczas uzdatniania wody, utrudnia odniesienie uzyskanych wyników do danych literaturowych. Niemniej jednak wyniki otrzymane dla MC-LR były bardzo zbliżone do danych literaturowych uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Brak znaczącej korelacji pomiędzy dawką ozonu i efektywnością zmniejszania zawartości mikrocytyny ($r=-0,5200$) może świadczyć o tym, że zastosowane dawki ozonu były dostatecznie wysokie i wystarczyły do całkowitego utlenienia związków organicznych, w tym także i toksyn zawartych w ujmowanej wodzie, co potwierdzają wysokie efekty w granicach $85\pm 100\%$ (tab. 3, rys. 4). Ponieważ dawka ozonu wahała się w zakresie $1,4\pm 3,5$ gO₃/m³, przekraczając niekiedy znacznie wartość podawaną w literaturze ($1,5$ gO₃/m³), dalsze jej zwiększanie nie miało już wpływu na efektywność procesu. Proponowana dawka ozonu $1,5$ gO₃/m³ jest dawką graniczną, co wynika z wysokiej efektywności zmniejszania zawartości mikrocytyny w obecności innych zanieczyszczeń organicznych zużywających ozon (OWO, RWO) i obecność ozonu resztkowego w wodzie po procesie uzdatniania.

Wpływ pH wody, temperatury czy składu jonowego, przy tak dużej dawce ozonu, na efektywność utleniania jest już niewielki. Potencjał utleniający ozonu w środowisku kwasowym wynosi 2,07 V, podczas gdy w środowisku zasadowym jest on mniej skutecznym utleniaczem, gdyż potencjał redoks maleje do 1,24 V [11] (podobne zależności są obserwowane dla chloru [39]). Z drugiej strony głównym produktem rozkładu ozonu w wodzie jest rodnik hydroksylowy. W takiej sytuacji skuteczność utleniania związków organicznych tym rodnikiem, a nie ozonem cząsteczkowym, będzie wzrastała w miarę wzrostu pH powyżej 8 w wypadku, gdy rolę czynnika utleniającego przejmie rodnik hydroksylowy. Pomimo że w badanym okresie pH ujmowanej wody wahało się w zakresie $7,9\pm 8,8$ (tab. 4) oraz była ona poddana wstępnej alkalizacji, to efektywność działania ozonu była dostatecznie wysoka. Świadczy o tym fakt, że nastąpiło prawie całkowite utlenienie mikrocytyny przy zawartości OWO w wodzie w granicach $7,75\pm 15,86$ gC/m³ (całkowita biomasa $2,266\pm 22,289$ g/m³) (tab. 4). Z wcześniejszych badań wynika, że dawką skuteczną ozonu do destrukcji komórek sinic, glonów i bakterii jest około $1,3$ gO₃/m³. Tak więc wspomniany brak korelacji świadczy, że zastosowane dawki ozonu były dostatecznie wysokie do zniszczenia komórek glonów, bakterii i sinic oraz do utlenienia zawartych w ujmowanej wodzie wszystkich związków kontaminujących.

W badaniach nie stwierdzono wzrostu zawartości i kumulowania się metali w wodzie w trakcie jej uzdatniania i usuwania toksyn sinicowych, a jedynie zawartości jonów miedzi, żelaza i chromu uległy niewielkiemu podwyższeniu na poszczególnych etapach uzdatniania wody. Nie miały one jednak wpływu na efektywność zmniejszania zawartości toksyn sinicowych w uzdatnianej wodzie powierzchniowej. Obserwowane zawartości miedzi, żelaza i chromu, jak też innych metali, były bardzo niskie i nie budziły zastrzeżeń co do jakości wody przeznaczonej do spożycia.

Wnioski

◆ Zastosowane w badaniach dawki dwutlenku chloru i ozonu były dostateczne do osiągnięcia stopnia zmniejszenia zawartości mikrocytyny LR w wodzie w granicach 85+100%, a innych jej izomerów w granicach 70+100%. Uzyskane efekty były zbliżone lub nawet lepsze od prezentowanych w literaturze światowej.

◆ Zawartość mikrocytyny LR w wodzie uzdatnionej była dużo niższa od wartości dopuszczalnej przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) oraz rozporządzenie Ministra Zdrowia (z 19 listopada 2002 r.) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (1,0 mg/m³), świadcząc o prawidłowym przebiegu procesu uzdatniania wody w wodociągu „Sulejów-Łódź”.

◆ Czynnikiem wpływającym niekorzystnie na efektywność uzdatniania wody była całkowita biomasa mikroorganizmów oraz pośrednio wysoka temperatura wody powierzchniowej, wpływająca na intensywność zakwitów i przyrost całkowitej biomasy, jak też na ilość powstających toksyn.

◆ Obecność związków wapnia, magnezu, żelaza, ołowiu i kadmu w wodzie miała wpływ na skuteczność zmniejszania zawartości mikrocytyny LR. Dokładniejsze określenie wpływu składu wody na przebieg i skuteczność eliminacji toksyn sinicowych z wody będzie wymagało dalszych badań.

LITERATURA

1. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIĘKOŚ, M. TARCZYŃSKA, K. SIVONEN, J. RAPALLA: Zastosowanie HPLC do ilościowego oznaczania toksyn sinicowych w próbkach środowiskowych. *Mat. konf. „Metody chromatograficzne w analizie żywności i ekotoksykologii”*. Lublin 1998, ss. 61–73.
2. A. K. M. KABZIŃSKI, H. SCHOLL, R. JUSZCZAK: Ilościowe i jakościowe oznaczanie toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym. W: *Nowe metody i technologie stosowane w chemii środowiska* [red. B. BUSZEWSKI]. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 1966, ss. 4850.
3. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIĘKOŚ, H. SCHOLL: Krążenie zanieczyszczeń w środowisku. Podstawy metod oznaczania metali ciężkich, WWA i toksyn sinicowych w wodach naturalnych i materiale biologicznym z zastosowaniem metod elektrochemicznych i wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W: *Inżynieria środowiska w eksploatacji kompleksów wojskowych* [red. J. WASILCZYK]. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1997, ss. 51–68.
4. A. K. M. KABZIŃSKI: Oznaczanie toksyn sinicowych w wodzie i liofilizowanym materiale fitoplanktonu metodami SPE/HPLC oraz możliwości stosowania nowoczesnych sprzężonych technik chromatograficznych do badania ich struktury. *Soc. Sci. Łódź*, 1998, nr 51, ss. 235–253.
5. A. K. M. KABZIŃSKI: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie oraz możliwości stosowania nowoczesnych technik analitycznych. *Część I. Gospodarka Wodna*, 2000, nr 5, ss. 185–187.
6. A. K. M. KABZIŃSKI: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie oraz możliwości stosowania nowoczesnych technik analitycznych. *Część II. Gospodarka Wodna*, 2000, nr 6, ss. 225–230.
7. P. CARLINE: Destruction of cyanobacterial hepatotoxins with chloride and chloramine used in water treatment. UK Foundation for Water Research, Marlow, Buckinghamshire 1994.
8. K. TSUJI, T. ATANUKI, F. KONDO, M. F. WATANABE, H. NAKAZAWA, M. SUZUKI, H. UCHIDA, K. I. HARADA: Stability of microcystins from cyanobacteria. Effect of chlorination on decomposition. *Toxicon*, 1997, No. 35, pp. 1033–1041.
9. A. M. KEIJOLA, K. HIMBERGER, A. L. ESALA, K. SIVONEN, L. HIISVIRTA: Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot plant experiments. *Toxic. Asses.*, 1988, No. 3, pp. 643–656.
10. A. JODŁOWSKI: Działanie ozonu i chloru na mikrocytyny w środowisku wodnym. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 3, ss. 49–52.
11. K. LAHTI, L. HIISVIRTA: Removal of cyanobacterial toxins in water treatment process: review of studies conducted in Finland. *Water Sup.*, 1998, No. 7, pp. 149–154.
12. J. ROSITANO, G. NEWCOMBE, B. NICHOLSON, R. SZTAJNBOK: Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Research*, 2001, Vol. 35, , No. 1, pp. 23–32.
13. S. HOGER, D. DIETRICH, B. HITZFELD: Effect of ozonation in drinking water treatment on the removal of cyanobacterial toxins. *Toxicol. Sci.*, 1999, No. 48, pp. 33–42.
14. A. K. M. KABZIŃSKI: Problemy wtórnego zanieczyszczenia wód wodociągowych w procesie ich uzdatniania i przesyłu. *Gospodarka Wodna*, 2002, nr 6, ss. 244–249.
15. A. K. M. KABZIŃSKI, H. SCHOLL, S. DOMAGAŁA: Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze wstępnym zażęzaniem metodą ekstrakcji do fazy stałej toksyn sinicowych z wody i z materiału biologicznego. *Biological Processes in Recultivation of Lakes* [red. M. ZALEWSKI], WIOŚ, Łódź 1995, ss. 221–230.
16. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIĘKOŚ, M. TARCZYŃSKA, K. SIVONEN, J. RAPALLA: The first report about presence of cyanobacterial toxins in Polish lakes. *Polish J. Environ. Stud.*, 2000, No. 9, pp. 171–178.
17. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, J. DZIEGIEĆ: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie jeziornej i pitnej oraz w materiale biologicznym. *Przegl. Geolog.*, 2001, nr 49, ss. 995–996.
18. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA: Badanie efektywności usuwania toksyn sinicowych w procesie uzdatniania wody na przykładzie systemu produkcyjno-przesyłowego Sulejów-Łódź. *Gospodarka Wodna*, 2003, nr 3, ss. 109–118.
19. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA, J. CYRAN, R. JUSZCZAK, J. DZIEGIEĆ, A. ZAWADZKA, D. E. SZCZUKOCKI, K. SZCZYTOWSKI: Badania dotyczące użycia dwutlenku chloru i ozonu do usuwania toksyn sinicowych w systemie wodociągowym Sulejów-Łódź. *Arch. Env. Prot.*, 2004, Vol. 30, No.2, pp. 17–38.
20. H. GRABOWSKA, Z. GRABOWSKI, B. RZERZYCHA, J. CYRAN, A. K. M. KABZIŃSKI: Ocena skuteczności usuwania mikrocytyny LR w procesach uzdatniania wody powierzchniowej w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź”. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 51–56.
21. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIĘKOŚ, H. SCHOLL, M. TARCZYŃSKA, K. SIVONEN: Zastosowanie metod HPLC do oznaczania toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym. W: *Chromatografia i inne techniki separacyjne w ekoanalizie* [red. B. BUSZEWSKI], UMK, Toruń 1997, ss. 407–419.

22. A. K. M. KABZIŃSKI, H. SCHOLL: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym metodą HPLC z zastosowaniem SPE. W: Problemy analityczne oznaczania substancji kancerogennych w wodach [red. J. R.DOJLIDO], PZH-IMGW-PAN, Warszawa 1997, ss. 121–141.
23. A. K. M. KABZIŃSKI i in.: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej. W: Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania [red. J. i M. BARTULEWICZ]. GIOŚ-UW-PAN, Warszawa 1998, ss. 241–243.
24. J. ROSITANO, B. C. NICHOLSON, P. PIERONNE: Destruction of cyanobacterial toxins by ozone. *Ozone Sci. Eng.*, 1998, No. 20, pp. 223–238.
25. B. NICHOLSON, J. ROSITANO, J. HUMPAGE, M. BURCH: Removal of algal toxins in water by treatment processes. 15th AWWA Federal Convention, Sydney 1993, pp. 327–331.
26. J. HART, P. SCOTT: Microcystins removal from water. Water Research Report No. FR0367, Murlow, Buckinghamshire 1993.
27. S. J. HOGER, B. C. HITZFELD, D. R. DIETRICH: Removal of cyanobacterial toxins. *Scientific Rep.*, 1999.
28. H. JAMES, J. FAWELL: Detection and removal of cyanobacterial toxins from fresh water. Report FR 0211, Murlow, Buckinghamshire, UK Foundation for Water Research, 1991.
29. J. ROSITANO, B. NICHOLSON: Water treatment techniques for the removal of cyanobacterial toxins from water. Report No. 2, Salisbury, Australian Centre for Water Quality Research, 1994.
30. K. HIMBERGER, A. M. KEIJOLA, L. HIISVIRTA, H. PYYSALO, K. SIVONEN: The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study. *Water Res.*, 1989, No. 23, pp. 979–984.
31. T. W. LAMBERT, C. F. B. HOLMES, C. E. HRUDEY: Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Res.*, 1996, No. 30, pp. 1411–1422.
32. C. DONATI, M. DRIKAS, R. HAYES, G. NEWCOMB: Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Res.*, 1994, No. 28, pp. 1735–1742.
33. L. A. LAWTON, P. K. J. ROBERTSON: Physicochemical treatment methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, No. 28, pp. 217–224.
34. P. MOUCHET, V. BONNELYE: Solving algae problems: French expertise and worldwide applications. *J. Water SRT-Aqua*, 1998, No. 47, pp. 125–141.
35. M. DRIKAS, S. HRUDEY: Control and removal of toxins. In: *Toxic Cyanobacteria. Current Status of Research and Management* [Eds. D. STEFFENSEN, B. NICHOLSON]. American Water Works Association Research Foundation, Denver 1994.
36. Z. GRABOWSKI, B. RZERZYCHA, H. GRABOWSKA, M. WYBÓR, J. CYRAN, J. SOLNICA: Wstępne utlenianie domieszek wody dwutlenkiem chloru i usuwanie produktów ubocznych utleniania na przykładzie wodociągu Sulejów-Łódź. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 3, ss. 45–48.
37. J. ROSITANO: The destruction of cyanobacterial peptide toxins by oxidants. *Scientific Report No. 110, Urban Water Res. Assoc.*, Melbourne 1996.
38. K. TSUJI, T. WATANUKI, F. KONDO, M. F. WATANABE, H. NAKAZAWA, M. SUZUKI, H. UCHIDA, K. I. HARADA: Stability of microcystins from cyanobacteria – IV. Effect of chlorination on decomposition. *Toxicon*, 1997, No. 35, pp. 1033–1041.
39. B. C. NICHOLSON, J. ROSITANO, M. D. BURCH: Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramines. *Water Res.*, 1994, No. 28, pp. 1297–1303.
40. L. LEPISTO, K. LAKTI, J. NIEMI: Removal of cyanobacteria and other phytoplankton in four finish waterworks. *Algol. Stud.*, 1994, No. 75, pp. 167–181.

Kabziński, A. K. M., Grabowska, H., Cyran, J., Juszcak, R., Zawadzka, A., Macioszek, B. T. Effect of Water Quality and Treatment Parameters on the Extent of Cyanobacterial Toxins Removal from the Water: A Case Study. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 3, pp. 13–20.

Abstract: Cyanobacteria (*Cyanophyta*) belong to the group of gram-negative procarotic photosynthesizing organisms and are part of the phytoplankton. Normally, the number of cyanobacteria ranges between several hundred and several thousand cells per cubic centimeter of water to increase to several hundred thousand cells per cubic centimeter when blooming. Blooming produces an intensive hue and objectionable odor of the water; it also releases large amounts of alkaloid neurotoxins and hepatotoxins of oligopeptide type displaying a very high toxicity. The present paper shows the results of an experimental study (performed in 2002), which aimed at determining the efficiency of the treatment process involving water taken in from the

Sulejów impoundment lake, contaminated with cyanobacterial cells and hepatotoxins. The study has produced a number of major findings. The final concentrations of microcystin LR fell much below the admissible level (1.0 mg/m³). The total biomass of the microorganisms and, indirectly, the high temperature of the surface water had an adverse influence on the efficiency of the treatment process; they promoted blooming, enhanced the increment in the total biomass and increased the amount of the toxins produced. The chlorine dioxide and ozone doses used in the experiments sufficed to yield a removal of microcystin LR and other isoforms within 85 to 100% and 70 to 100%, respectively. The effect of the factors mentioned above upon the extent of cyanobacterial toxins removal will be examined in more detail in a further study in order to substantiate our previous results.

Keywords: surface water, algal blooms, microcystin, chlorination, ozonation.