

ŹRÓDŁO ZANIECZYSZCZEŃ WÓD POWIERZCHNIOWYCH I WYBRANE METODY ICH OCZYSZCZANIA

**Aleksander KIRYLUK, Jacek LESZCZYŃSKI, Adam ŁUKOWSKI,
Rafał MIŁASZEWSKI, Janina PIEKUTIN, Anna SIEMIENIUK,
Elżbieta SKORBIŁOWICZ, Mirosław SKORBIŁOWICZ, Joanna SZCZYKOWSKA,
Józefa WIATER, Elżbieta ŻEBRANOWICZ***

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Celem pracy było określenie źródeł zanieczyszczeń wód powierzchniowych i wybranych metod ich usuwania. Wody powierzchniowe zanieczyszczane są poprzez substancje migrujące z gleb oraz poprzez spływ powierzchniowy i podpowierzchniowy. Źródłami antropogenicznymi są melioracje komunikacja, rolnictwo i inne. Jedną z metod oczyszczania wód z jonów amonowych jest stosowanie metody wymiany jonowej z użyciem zwietrzliny bazaltowej. Natomiast związki ropopochodne skutecznie mogą być usuwane metodą ultrafiltracji.

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, zanieczyszczenia, metody usuwania.

1. Wstęp

Woda jest dobrem naturalnym, a jej zasoby na kuli ziemskiej są w miarę stałe. Rozmieszczenie zasobów jest nierównomierne. Tylko niewielka część wód to wody słodkie, które nadają się na cele konsumpcyjne, komunalne i przemysłowe. Woda występuje w różnych stanach skupienia i jest dobrym rozpuszczalnikiem, łatwo się przemieszcza i przenika w środowisku, co powoduje, że przechodzą do niej różne substancje. Substancje te mogą pochodzić ze źródeł naturalnych i antropogenicznych i często pogarszają jakość wód. Zanieczyszczenia antropogeniczne są najczęściej allochtoniczne czyli dopływające z zewnątrz (Ilnicki, 2004). Źródłem zanieczyszczeń są tereny przemysłowe zurbanizowane i rolnicze. Trafiają one do wód powierzchniowych, które często są źródłem wody pitnej dla ludzi i w celu usunięcia z nich zanieczyszczeń podlegają pewnym procesom technologicznym.

W artykule przedstawiono wyniki prac zespołu Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska dotyczące identyfikacji źródeł zanieczyszczenia wód powierzchniowych oraz wybrane metody ich oczyszczania oraz metody ekonomiczne służące wycenie dóbr środowiskowych.

2. Zanieczyszczenia obszarowe i ich wpływ na jakość wód powierzchniowych

Od początku swego istnienia rzeki ulegają wzbogacaniu w składniki mineralne. Proces ten potęgowany jest przez ich dopływ z terenów przemysłowych, zurbanizowanych i rolniczych. Składniki mineralne trafiają do rzek ze źródeł obszarowych i punktowych znajdujących się na obszarze zlewni a ich ilość w wodach rzecznych zależy od wielu czynników przyrodniczo-gospodarczych (Ilnicki, 2004).

Ładunek zanieczyszczeń (iloczyn stężenia i przepływu) jest miarą pozwalającą na ocenę wpływu sposobu użytkowania zlewni na zanieczyszczenie wód, a w szczególności na wynoszenie składników poza zlewnię. Pozwala na określenie udziału zanieczyszczeń pochodzących z różnych źródeł, na przykład obszarowych, punktowych, itp. w zanieczyszczeniu danego cieku czy zbiornika wodnego (Hansen i in., 2000; Pulikowski i in., 2001; Pulikowski, 2004).

Badania wykonywano raz w miesiącu w latach 2001-2005. W próbkach wody oznaczano stężenie N-NFLÓ, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻, S-SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe, Zn metodami uznawanymi powszechnie za referencyjne. Obliczano ładunki jednostkowe [kg/ha/rok] składników migrujących ze zlewni do rzek, co było podstawą do określenia wpływu zlewni na jakość wód rzecznych. Na podstawie ładunków jednostkowych określano przestrzenne zróżnicowanie wynoszenia badanych składników ze zlewni poszczególnych rzek.

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: e.zebranowicz@p.edu.pl

Ładunki jednostkowe składników odpływających z poszczególnych zlewni przedstawiają ich wpływ na wody powierzchniowe. Można je również określić mianem spływu powierzchniowo-podpowierzchniowego, które wspólnie z częścią płytkich wód gruntowych obrazują źródła powierzchniowe badanych składników. Jeżeli chodzi o ładunki składników migrujących ze zlewni do wód rzecznych to największe odnotowano w zlewni Orlanki. Były to ładunki N-NH₄, N-NO₂, P-PO₄, S-SO₄, Cl-Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ (tab. 1). Największy ładunek N-NO₃ odpływał ze zlewni Supraśli. Zlewnia Narewki charakteryzowała się największym odpływem Fe^{2+/3+}. Zlewnia Orlanki jest użytkowana rolniczo. Skutkuje to zwiększonym dopływem składników mineralnych z jej obszaru. Podobna pod względem wielkości do zlewni Orlanki jest zlewnia Narewka, ale masa odpływających ładunków jest ponad dwa razy mniejsza. Wynika to przede wszystkim z charakteru tej zlewni, która jest w znacznej mierze zalesiona, co objawiło się zwiększonym odpływem Fe²⁺ w jej zlewni. Odpływ składników mineralnych ze zlewni zalesionych jest mniejszy, co potwierdzają obliczone ładunki odpływające w zlewni Supraśli. Badania wykazały istotną zależność między średniorocznym ładunkiem jednostkowym P-PO₄³⁻ a procentowym udziałem lasów w badanych zlewniach górnej Narwi wyrażoną współczynnikiem Pearsona -0,65 oraz zależność odwrotną, ładunek jednostkowy i procentowy udział gruntów ornych, wyrażoną współczynnikiem Pearsona 0,66.

Tab. 1. Ładunki składników mineralnych w kg/ha/rok odpływające ze zlewni poszczególnych rzek w latach 2001-2005

| | Narew | Supraśl | Narewka | Orlanka |
|---------------------|-------|---------|---------|---------|
| N-NH ₄ | 0,6 | 1,52 | 0,39 | 1,62 |
| N-NO ₂ | 0,02 | 0,109 | 0,019 | 0,167 |
| N-NO ₃ | 2,45 | 8,29 | 0,95 | 4,82 |
| P-PO ₄ | 0,38 | 0,33 | 0,22 | 1,00 |
| S-SO ₄ | 26,5 | 23,3 | 10,87 | 37,4 |
| Cl | 40,7 | 42,6 | 17,3 | 82 |
| Ca ²⁺ | 124,6 | 87,2 | 80,3 | 171,1 |
| Mg ²⁺ | 21 | 22,1 | 10,7 | 30,7 |
| Na ⁺ | 26,4 | 13,8 | 9,5 | 50,8 |
| K ⁺ | 9,7 | 7,4 | 4,6 | 20,8 |
| Fe ^{2+/3+} | 0,211 | 0,684 | 0,755 | 0,452 |
| Zn ²⁺ | 0,052 | 0,048 | 0,026 | 0,043 |

3. Zabiegi melioracyjne źródłem zanieczyszczeń wód

Zabiegi melioracyjne wykonane na glebach organicznych są źródłem zanieczyszczeń wód gruntowych i powierzchniowych. Ustalenie źródeł zanieczyszczeń wód w ciekach przepływających przez tereny bagienne i pobagienne może być trudne, gdyż zwiększone przenikanie biogenów i węgla w okresach nasilonych spływów wód powierzchniowych może zwiększać barwę

wody i maskować inne źródła zanieczyszczeń. Badania wykonane na obiekcie Supraśl Dolna wykazały, że w 2004 roku w miesiącu lipcu i w sierpniu w rzece Supraśl w okresach zwiększonych przepływów występowały zmiany barwy wody i zapachu powodowane głównie zwiększoną zawartością substancji humusowych, a tym samym wzrostem stężenia rozpuszczonego węgla organicznego. Badania próbek wody nie wykazywały równocześnie ponadnormatywnych stężeń form azotu. Badania Bali i in. (2002) wskazują na eutrofizację wód przepływających przez torfowiska niskie. Wody po przepłynięciu przez torfowisko niskie zawierały o 5 mg/dm³ więcej rozpuszczonego węgla.

Wyższe stężenie amoniaku stwierdzono w wodach gruntowych na łące użytkowanej ekstensywnie i wynosiło ono 2,06 mg/dm³. Amoniak w wodach powierzchniowych odpływających rowami melioracyjnymi występował w niskim stężeniu nie przekraczającym 0,20 mg/dm³. W rowach odprowadzających wodę występuje sporo roślin, które wykorzystują jony amonowe, stąd ich stężenie jest niskie. Ponadto znaczne ilości amoniaku powstającego w procesie mineralizacji masy torfowej ulatnia się do atmosfery (Pawałaczyk i in., 2002).

Na badanym obiekcie najwyższe stężenia jonów azotanowych stwierdzono na ekstensywnie użytkowanej łące w wodach gruntowych i wynosiło ono 4 mg/dm³. Łąka ta charakteryzowała się silnie zmurszałą warstwą wierzchnią torfu i brakiem zwartej wielogatunkowej darni. Takie warunki są sprzyjające do znacznego uwalniania jonów amonowych. Stężenia jonów azotanowych w badanych wodach powierzchniowych były niższe od wartości granicznej dla wód klasy I. Nie stwierdzono wyraźnych sezonowych zmian stężeń azotanów w wodach pochodzących z badanego torfowiska

Stężenia fosforanów wynosiły średnio w wodach gruntowych 1,55 mg/dm³ (tab. 2) i 1,13 w wodach powierzchniowych. Wysokie stężenia fosforanów w wodach gruntowych 1,55 mg/dm³ pochodziło głównie z nawozów mineralnych stosowanych na obiekcie a także z wylewów wód z rzeki Supraśli w okresie wczesnowiosennym. Gleby torfowe są raczej ubogie w fosfor. Stężenia fosforanów były wysokie i powodowały silną eutrofizację wód. Na tak wysokie stężenia fosforanów wpływał także powolny ruch wody w środowisku glebowo-wodnym torfowiska, gdyż woda w rowach często stagnuje. Także wysoka zawartość OWO, który ma zdolności wiązania fosforu miała wpływ na stężenie fosforanów w wodach (Górniak i Zieliński, 1999). Ze względu na stężenia jonów fosforanowych, odpływające wody z torfowiska klasyfikuje się do V klasy jakości.

Murszenie gleb pobagiennych powoduje powstawanie znacznych ilości węgla organicznego (OWO). Uzyskane wyniki wskazują, że stężenia OWO, są dość wysokie, powyżej 50 mg/dm³ co jest charakterystyczne dla wód z silnie murszejących gleb pobagiennych (Zabiegała, 2004). Wyższe stężenia OWO, wystąpiły w wodach gruntowych i wynosiły one średnio 67,9 mg/dm³. Wysokie stężenia węgla w wodach gruntowych i powierzchniowych odpływających z torfowiska jest przyczyną okresowych

Tab. 2. Stężenia biogenów i węgla organicznego w wodach gruntowych torfowiska zmeliorowanego

| Sposób użytkowania | Terminy pobrania próbek | Składnik [mg/dm ³] | | | | |
|------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------|------|
| | | N- NH ₄ | N- NO ₂ | N-NO ₃ | PO ₄ | OWO |
| ekstensywny | marzec | 0,63 | 0,05 | 1,9 | 2,81 | 72,1 |
| | czerwiec | 2,06 | śl | 4,0 | 2,30 | 78,8 |
| | październik | 1,07 | 0,01 | 2,1 | 1,75 | 69,0 |
| intensywny | marzec | 0,43 | 0,00 | 1,8 | 0,45 | 68,8 |
| | czerwiec | 1,76 | 0,00 | 2,3 | 1,12 | 61,5 |
| | październik | 0,87 | 0,00 | 1,7 | 0,89 | 57,3 |
| Średnia | | 1,15 | 0,01 | 2,3 | 1,55 | 67,8 |
| Odchylenie standartowe | | 0,64 | 0,01 | 0,8 | 0,84 | 7,2 |
| Minimum | | 0,39 | 0,00 | 1,6 | 0,45 | 57,3 |
| Maksimum | | 2,28 | 0,05 | 4,0 | 2,81 | 79,3 |

wzrostów stężeń tego składnika w wodach rzecznych. W warunkach normalnych w ciekach naturalnych stężenia OWO, nie przekracza 10 mg/dm³ (Barańkiewicz i Siepak, 1994; Górniak i Zieliński, 1999; Zabiegała, 2004). Przy zwiększonych spływach wód z torfowisk do rzek w okresach wiosennych lub podczas zwiększonych opadów mogą przedostawać się do rzek znaczne ilości związków humusowych. Barwa wody w rzekach wzrasta wraz wzrostem stężenia OWO i jest łatwym wskaźnikiem oceny jakości wody (tab. 3).

Wody powierzchniowe po przepłynięciu przez torfowisko niskie zawierają o 30 % więcej jonów (Balía i in., 2000) w tym głównie wzrasta zawartość jonów węglanowych HCO₃⁻ i żelaza ogólnego.

Na wysokość stężeń biogenów w wodzie z rowów miały wpływ występujące masowo rośliny w tym głównie *Glyceria numma*, *Typha angustifolia* oraz *Lemna minor*. Gatunki te pobierają znaczne ilości azotu i fosforu, dlatego ich występowanie [ilościowość] jest ważnym wskaźnikiem stanu czystości wód (Staniszewski i in., 2004). Regularne wykaszanie roślinności w rowach na torfowisku powoduje usuwanie nagromadzonych biogenów, a nowa roślinność przyczynia się do zmniejszania ich stężenia w wodach.

Porównanie stężenia biogenów i węgla w badanych wodach z wartościami granicznymi wskaźników określonych w Rozporządzeniu w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanów wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. z 2004, Nr 32, poz. 284) wynika, że wody powierzchniowe ze względu na wysokie stężenia fosforanów, wynoszące średnio 1,3 mg/dm³ i stężenia OWO, wynoszące 57,4 mg/dm³ znajdują się w V klasie czystości. Wysokie zawartości węgla OWO i fosforanów w wodach gruntowych stanowią mniejsze bezpośrednie zagrożenie środowiska niż w wodach powierzchniowych.

4. Źródła zanieczyszczeń wód w zbiornikach retencyjnych

Małe zbiorniki wodne mogą być odbiornikami różnych zanieczyszczeń ze zlewni i ich wody należy poddawać częstej kontroli, ponieważ położone w pobliżu miejscowości, spełniają wiele różnorodnych zadań i funkcji. Najczęstsze i najważniejsze to ochrona przeciwpożarowa, zaspokajanie potrzeb rybactwa oraz potrzeb wypoczynku, sportu i rekreacji.

Od 2005 roku prowadzone są cykliczne badania jakości wody w zbiornikach retencyjnych

Tab. 3. Stężenia biogenów i węgla organicznego w wodach odpływających rowami z torfowiska zmeliorowanego

| Sposób użytkowania | Terminy pobrania próbek | Składnik [mg/dm ³] | | | | |
|------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------|
| | | N-NH ₄ | N-NO ₂ | N-NO ₃ | PO ₄ | OWO |
| ekstensywny | marzec | 0,17 | 0,00 | 0,4 | 1,75 | 62,4 |
| | czerwiec | 0,07 | 0,00 | 1,9 | 1,12 | 52,8 |
| | październik | 0,20 | 0,00 | 0,3 | 1,07 | 62,3 |
| intensywny | marzec | 0,15 | 0,05 | 0,2 | 0,90 | 59,3 |
| | czerwiec | 0,05 | 0,00 | 1,3 | 0,80 | 50,5 |
| | październik | 0,10 | 0,00 | 1,5 | 1,15 | 57,6 |
| Średnia | | 0,12 | 0,01 | 1,0 | 1,06 | 57,4 |
| Odchylenie standardowe | | 0,05 | 0,01 | 0,6 | 0,23 | 4,8 |
| Minimum | | 0,05 | 0,01 | 0,2 | 0,80 | 50,5 |
| Maksimum | | 0,22 | 0,05 | 1,9 | 1,75 | 64,3 |

zlokalizowanych w następujących miejscowościach województwa podlaskiego: Zarzeczany, Białystok-Dojlidy, Wasilków, Czarna Białostocka, Sokółka, Korycin, Jasionówka oraz największym w północno-wschodniej Polsce zbiorniku Siemianówka (tab. 4).

Obserwacje przestrzennego rozkładu badanych wskaźników w analizowanych akwenach wykazały, że zbiorniki: Siemianówka, Dojlidy, Sokółka, Wasilków i Czarna Białostocka nie posiadały zdolności do samooczyszczania, ponieważ porównanie wyników badań w przekroju podłużnym zbiorników powinno wykazać obniżenie zawartości wszystkich badanych parametrów, co nie miało miejsca w badanych akwenach. Należy również podkreślić, iż „starsze” zbiorniki wykazywały dużą niestabilność jakości wody. Analiza przestrzennego rozkładu w akwenach: Zarzeczany, Jasionówka i Korycin wykazała, iż zbiorniki te w większości przypadków posiadają zdolność do samooczyszczania się wód, a jakość ich wód spowodowana jest jedynie zmianami sezonowymi. W tabeli 5 podano przykładowe zmiany sezonowe zanieczyszczeń wód zbiornika zlokalizowanego na cieku Czapielówka.

Korzystne parametry morfometryczne „młodych” zbiorników oraz niewielka powierzchnia ich zlewni

całkowitej powodują, akweny te są stosunkowo odporne na degradację, jednak położone na ich obrzeżach obiekty usługowe, pola biwakowe oraz kąpieliska wpływają niekorzystnie na jakość wód zbiorników, szczególnie w sezonie letnim.

Naturalne cechy zbiorników i zanieczyszczenia dopływające z ich zlewni bezpośrednio wpływają łącznie na jakość wód, zaś obecność źródeł punktowych w zlewni bezpośrednio determinuje stan czystości wody bez względu na warunki naturalne zbiornika i zlewni

Zbiorniki zaporowe są specyficznym rodzajem wód powierzchniowych, różniącym się zarówno od rzek, jak i od jezior. Powstałe w wyniku spiętrzenia powierzchniowych wód płynących, odznaczają się swoistym przepływem i mieszaniem się wód oraz charakteryzują się właściwym dla siebie układem warunków termiczno - tlenowych oraz innymi cechami fizyko - chemicznymi i biologicznymi. Małe zbiorniki wodne mogą być odbiornikami różnych zanieczyszczeń ze zlewni i ich wody należy poddawać częstej kontroli, ponieważ położone w pobliżu miejscowości, spełniają wiele różnorodnych zadań i funkcji. Najczęstsze i najważniejsze to ochrona przeciwpożarowa, zaspokajanie potrzeb rybactwa oraz potrzeb wypoczynku, sportu i rekreacji.

Tab. 4. Podstawowe dane analizowanych akwenów

| Zbiornik | Ciek wodny | Data powstania | Powierzchnia [ha] | Głębokość [m] |
|--------------------|-------------|----------------|-------------------|---------------|
| Zarzeczany | Gledniówka | 2000 | 8,75 | 1,72 |
| Dojlidy | Biała | 1979 | 34 | 2 |
| Jasionówka | Brzozówka | 2001 | 2,03 | 2 |
| Korycin | Kumiałka | 2002 | 6,8 | 2 |
| Siemianówka | Narew | 1977-1992 | 3250 | 1-7 |
| Czarna Białostocka | Czapielówka | 1971-1981 | 16,3 | 2 |
| Sokółka | Sokołda | 1940 | 18,3 | 1,75 |
| Wasilków | Supraśl | 1968 | 12 | 2,5 |

Tab. 5. Podstawowe dane statystyczne parametrów wody zbiornika Czapielówka 2005/11

| Badany parametr | Jednostka | Min | Max | Średnia | Błąd standardowy | Odchylenie standardowe | Mediana |
|-------------------|-------------------------------------|-------|-------|---------|------------------|------------------------|---------|
| Barwa pozorna | mg Pt/dm ³ | 27 | 172,0 | 95,8 | 4,37 | 30,27 | 94 |
| Barwa rzeczywista | mg Pt/dm ³ | 12 | 132,0 | 71,5 | 4,61 | 31,95 | 70 |
| Mętność | NTU | 0,98 | 31,0 | 10,6 | 1,12 | 7,82 | 9,05 |
| odczyn | pH | 6,2 | 8,93 | 8,0 | 0,10 | 0,68 | 8,05 |
| Przewodność | μS/cm | 289 | 481 | 413,1 | 8,61 | 56,18 | 435 |
| Żelazo | mgFe/dm ³ mg m | 0,01 | 2,01 | 0,24 | 0,07 | 0,46 | 0,12 |
| Mangan | mg Mn/dm ³ | 0,012 | 0,31 | 0,12 | 0,01 | 0,10 | 0,07 |
| Jon amonowy | mg NH ₄ /dm ³ | n.w. | 0,57 | 0,29 | 0,02 | 0,16 | 0,25 |
| Azotany (III) | mg NO ₂ /dm ³ | 0,013 | 0,056 | 0,028 | 0,001 | 0,008 | 0,027 |
| Azotany (V) | mg NO ₃ /dm ³ | 0,44 | 8,36 | 2,16 | 0,23 | 1,59 | 1,76 |
| TKN | mg TKN/dm ³ | 1,258 | 10,01 | 4,36 | 0,29 | 2,03 | 3,97 |
| Fosforany | mg PO ₄ /dm ³ | 0,05 | 2,75 | 0,53 | 0,08 | 0,57 | 0,34 |
| Utlenialność | mg O ₂ /dm ³ | 3,2 | 16,0 | 8,99 | 0,49 | 3,44 | 9,40 |

5. Usuwanie jonu amonowego metodą wymiany jonowej z zastosowaniem zwietrzliny bazaltowej

Wody powierzchniowe często są źródłem wody pitnej dla ludności. Zanieczyszczone muszą być poddane różnym procesom technologicznym. Jednym z uciążliwych zanieczyszczeń jest azot amonowy, który może być usuwany przez stosowanie zeolitów, którymi są glinokrzemiany.

Naturalne glinokrzemiany ze względu na swoje właściwości jonowymienne i sorpcyjne mogą być szeroko stosowane, szczególnie w inżynierii środowiska. Główne fizykochemiczne właściwości zeolitów to duża pojemność adsorpcyjna, selektywność, pojemność jonowymienna oraz odporność na działanie kwasów i podwyższonej temperatury (Jorgensen i in., 1976; Booker i in., 1996)

Badania prowadzono z zastosowaniem zwietrzliny bazaltowej, której złożę zlokalizowane jest w województwie dolnośląskim. Zwietrzelina bazaltowa jest skałą drobnoziarnistą barwy jasno-szarej, zasadniczymi składnikami mineralnymi są glinokrzemiany: hydrohaloizyt, haloizyt oraz getyt i hematyt. Dotychczas stosowana była jako nośnik katalizatorów, ziemia odbarwiająca oraz sorbent (Rutkowski, 2001).

Przygotowanie granulatu przetworzonej skały do badań polegało na wytrawianiu stężonym kwasem siarkowym, prażeniu, przemywaniu wodą destylowaną. Następnie masę suszono w 105°C oraz regenerowano roztworem NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm³ i pH 11,5 stosując 4-krotny nadmiar solanki w stosunku do objętości granulatu.

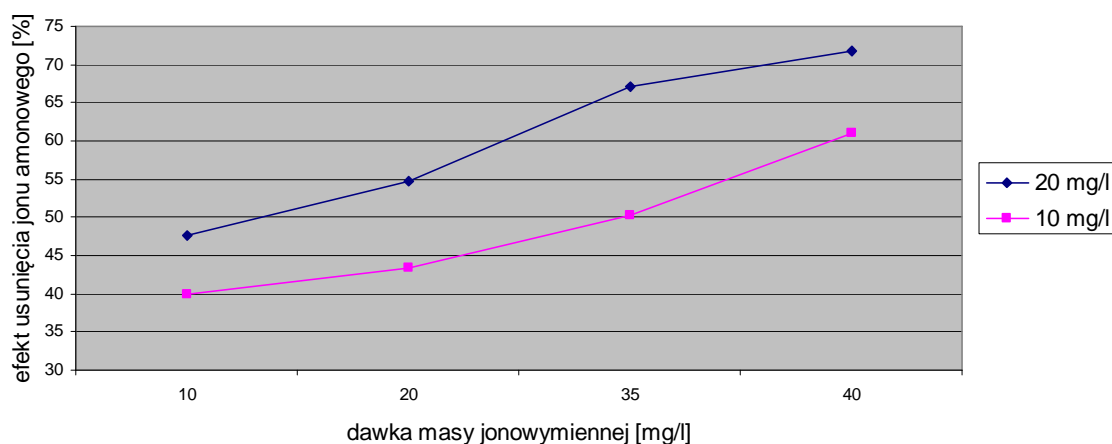
Badania technologiczne prowadzono na wodzie modelowej preparowanej z wody wodociągowej. Woda do badań charakteryzowała się odczynem 7,55 pH, twardością ogólną 4,81 mval/dm³, zasadowością ogólną 3,78 mval/dm³, stężeniem wapnia 3,64 mval/dm³. Jon amonowy dawkowano w postaci roztworu NH₄Cl, do korekty pH wykorzystywano HCl i NaOH. Podczas badań oznaczano pH, jon amonowy, twardość ogólną, oraz wapń. Jon amonowy oznaczono metodą Neslera, twardość i wapń metodą miareczkową z EDTA według metodyki (Wanga i in., 2007). W warunkach statycznych badano efektywność usuwania jonu amonowego

w zależności od dawki glinokrzemianu i stężenia jonu amonowego. Wpływ dawki na skuteczność usuwania jonu amonowego badano stosując 4 dawki zregenerowanej zwietrzliny bazaltowej w ilości: 10, 20, 35 i 40 g/dm³ wody. Wpływ stężenia jonu amonowego na efektywność procesu badano w przy stężeniu 10 i 20 mgNH₄/dm³. Tak przygotowane próbki wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 30 minut.

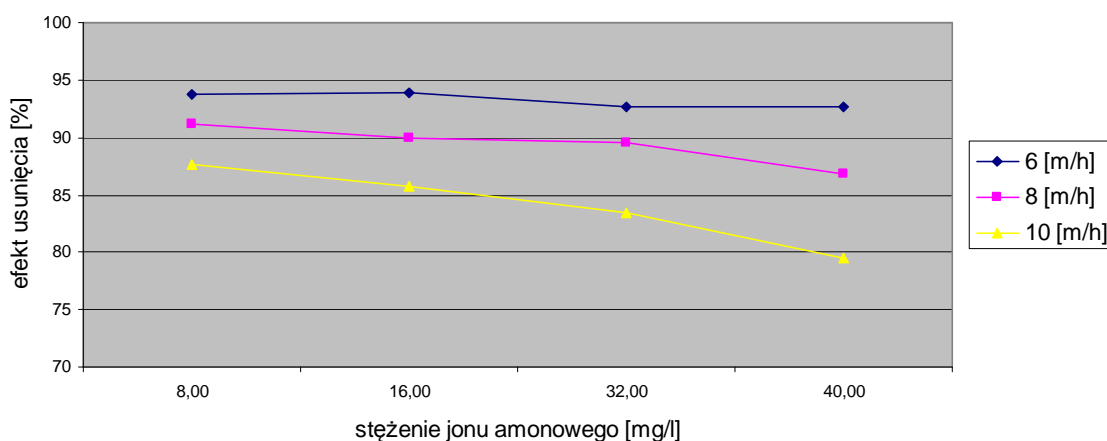
W zależności od odczynu najwyższy efekt usunięcia jonu amonowego 93,0% uzyskano przy pH 6. Podobne rezultaty w swojej pracy przedstawiają Koon i Kauffman (1975). Wpływ pH na efekt usunięcia jonu amonowego związany jest głównie z formą występowania jonu amonowego oraz mechanizmem wymiany jonowej. Wzrost odczynu do wartości powyżej 9,0 powoduje przejście formy jonowej NH₄⁺ w formę gazową NH₃, która pozbawiona ładunku dodatniego nie ulegała wymianie jonowej. Spadek odczynu poniżej pH 6 zwiększa stężenia jonów H⁺, które stają się konkurencyjnymi w stosunku do jonów amonowych (Koon i Kauffman, 1975).

W badaniach nad wpływem dawki zwietrzliny na efektywność procesu, przy najmniejszej dawce i stężeniu 20 mg NH₄/dm³ efektywność usunięcia jonu amonowego wynosiła 47,6%, natomiast przy największej dawce – 71,8%. Natomiast efektywność usuwania twardości ogólnej po procesie wynosiła 36,0% przy najmniejszej dawce oraz 58,3% przy dawce największej. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1. Po procesie zaobserwowano wzrost efektu usunięcia jonu amonowego wraz ze wzrostem jego stężenia początkowego. Podobną zależność uzyskali Wanga i współautorzy (Wanga i in., 2006, 2007).

Wyniki badań w warunkach przepływowych przedstawiono na rysunku 2. Skuteczność procesu badano w zależności od prędkości filtracji 6, 8, 10, m/h oraz stężenia jonu amonowego 8 do 40 mg/dm³. Efektywność procesu zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia jonu amonowego oraz wraz ze wzrostem prędkości filtracji. Najwyższy efekt usunięcia jonu amonowego 93,9% zaobserwowano przy prędkości 6 m/h w próbce o stężeniu początkowym jonu amonowego 16 mg NH₄⁺/dm³.



Rys. 1. Efekt usunięcia jonu amonowego w zależności od dawki i stężenia NH₄



Rys. 2. Efekt usunięcia jonu amonowego w zależności od stężenia i prędkości filtracji

Przeprowadzone w skali laboratoryjnej badania wskazują na możliwość wykorzystania zwietrzliny bazaltowej w procesie usuwania jonu amonowego metodą wymiany jonowej. Jednakże obecność innych kationów, głównie wapnia i magnezu zmniejsza skuteczność procesu. Na efektywność usuwania jonu amonowego znaczący wpływ wywiera odczyn roztworu. Najlepszy rezultat uzyskano przy pH 6, natomiast przy pH 4 i 5 oraz 9 efektywność usuwania jonu NH_4^+ jest mniejsza. Efektywność procesu w układzie przepływowym zależy głównie od prędkości filtracji, jak również od stężenia jonu amonowego oraz obecności jonów wapnia i magnezu. Nie zaobserwowano natomiast istotnych zmian w zakresie efektywności usuwania badanych wskaźników w zależności od sposobu przygotowania zwietrzliny do badań (Leszczyński, 2009).

6. Zanieczyszczenie wody substancjami ropopochodnymi i ich usuwanie

W wodach powierzchniowych coraz częściej występują zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł liniowych jakimi są drogi. Tranzytowe położenie województwa podlaskiego między wschodem i zachodem Euroazji spowodowało znaczną intensyfikację przewozów drogowych i kolejowych, zwiększając ryzyko powstania zagrożeń. Wraz ze wzrostem natężenia ruchu na drogach wzrasta również ilość substancji ropopochodnych. Na Podlasiu wpływ środków transportu na zanieczyszczenie wody powierzchniowe jest wyższy niż większości gałęzi przemysłu, co wynika z przestawienia się z produkcji na działalność usługową.

Stwierdzone stężenia badanych zanieczyszczeń komunikacyjnych świadczą o ich migracji do wody powierzchniowej, należy więc przypuszczać, że ich ilość będzie rosła w miarę przyrostu natężenia ruchu. Zanieczyszczenia tymi składnikami jest niebezpieczne dla życia biologicznego na skutek tworzenia powierzchniowych i zemulgowanych warstw odcinających dopływ tlenu atmosferycznego, a także sedymentacji cięższych frakcji nierozpuszczalnych w wodzie oraz toksycznego oddziaływania związków rozpuszczonych.

Zostały przeprowadzone badania jakości wód rzecznych pod kątem koncentracji substancji ropopochodnych. Punkty poboru próbek były zlokalizowane w kilku wariantach na rzekach poprzecinanych dużą i małą ilością tras komunikacyjnych o różnym natężeniu ruchu oraz trasy o różnej jakości nawierzchni. Substancje ropopochodnych zostały wykonane metodą referencyjną do tych związków oraz dodatkowo oznaczony indeks oleju mineralnego. Ilość próbek do badań w wyznaczonych punktach poboru wynikała z wytycznych statystycznych dla wiarygodności danych w tych samych warunkach. Prowadzone badania wód na Podlasiu w kierunku substancji ropopochodnych i węglowodorów ropopochodnych potwierdzały zawartość tych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i podziemnych. Największe stężenia ropopochodnych zanotowano w pobliżu tras komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu.

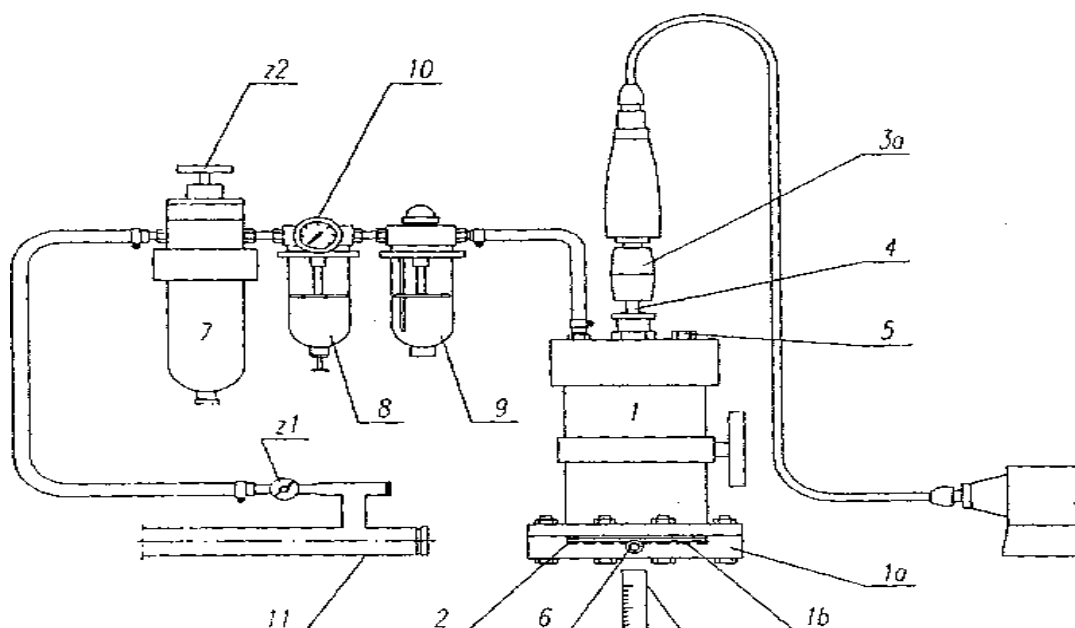
Celem badań jest analiza możliwości wykorzystania procesów NF i UF do usuwania ich z wody wykorzystując proces ultrafiltracji i nanofiltracji. Badania zostały zaplanowane w celu realizowania w ujęciu kompleksowym od rozpoznania „wagi” problemu do działań praktycznych, poprzez określenia jakości i ilości substancji ropopochodnych, usunięcie z wody w procesie membranowym uzyskując parametry wody do picia. Schemat aparatury do badań przedstawiono na rysunku 3.

Coraz częściej w procesach oczyszczania wód powierzchniowych wykorzystywane są metody membranowe. Idea tego systemu polega na rozdzieleniu składników mieszaniny na skutek jej przepływu przez warstwę porowatą. Rodzaj procesu membranowego uzależniony jest od siły napędowej i wielkości rozdzielanych cząstek.

Do technik membranowych zaliczyć można dwa podstawowe procesy wykorzystywane przy oczyszczaniu gruntu *in situ*:

- ultrafiltracja,
- nanofiltracja.

Proces ultrafiltracji jest prowadzony jako filtracja pod wysokim ciśnieniem, która wykorzystuje porowate membrany do rozdzielania zawieszonych cząstek o bardzo



Rys. 3. Schemat aparatury do prowadzenia procesu ultrafiltracji: I – zbiornik główny, 1a – dno zbiornika głównego, 1b – siatka podtrzymująca membrany, 2 – membrana ultrafiltracyjna, 3 – mieszalnik laboratoryjny, 3a – uchwyt mieszadła, 4 – mieszadło łopatkowe, 5 – rura odpowietrzająca, 6 – króciec odprowadzający permeat, 7 – zbiornik wyrównawczy, 8, 9 – odolejające, 10 – manometr, 11 – rurociąg doprowadzający sprężone powietrze, z1 – zawór kulowy, z2 – zawór grzybkowy

małych średnicach. Ultrafiltracja i nanofiltracja rozdziela nasyconą parę na dwie frakcje na podstawie rozmiaru cząsteczek. Wodę modelową ze związków ropopochodnych oczyszczano w procesie ultrafiltracji osiągając średnią 67,8% efekt usunięcia badanych związków, w przypadku nanofiltracji osiągnięto zaś 99,9% efekt.

7. Metoda wyceny warunkowej do wyceny dóbr środowiskowych

Niewątpliwie wiele zanieczyszczeń w wodach to skutek dopływających do nich zanieczyszczeń ze ścieków komunalnych oczyszczonych i nieoczyszczonych. Ważne jest zatem ograniczanie migracji tych zanieczyszczeń, szczególnie w obszarach wiejskich poprzez budowę oczyszczalni ścieków komunalnych konwencjonalnych jak i alternatywnych (przysagrodowych). Ludzie muszą uznać brak wody za istotny problem, aby byli gotowi zapłacić za oczyszczanie ścieków.

W ramach polsko-greckiej współpracy naukowo-badawczej, kierowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego wykonano projekt badawczy na temat: „Ocena gotowości do zapłaty za oczyszczanie ścieków i zamykanie obiegów wodnych”.

Celem realizacji projektu badawczego była ocena możliwości akceptacji, przez mieszkańców wybranych gmin na terenie województwa podlaskiego w Polsce, budowy systemu zbiorowego odprowadzania i oczyszczania ścieków oraz ocena gotowości mieszkańców tych gmin do zapłaty za realizację tego systemu. Strona polska zobowiązała się podjąć badania w wybranych gminach, w których nie było dotychczas zbiorowego systemu odprowadzania i oczyszczania

ścieków. Z kolei strona grecka zobowiązała się do wspierania tych badań poprzez dostarczenie stronie polskiej metodyki, opartej na metodzie wyceny warunkowej, która została już wcześniej zastosowana do wykonania podobnych badań w Grecji.

Metoda wyceny warunkowej jest często stosowana do wyceny dóbr środowiskowych. Opiera się ona na badaniach przeprowadzanych wśród potencjalnych konsumentów – użytkowników danego dobra, jakim jest środowisko. W trakcie badania ankietowego zadaje się pytania, ile byliby skłonni zapłacić potencjalni konsumenci za nabycie danego dobra lub ile skłonni byliby przyjąć za rezygnację z możliwości użytkowania tego dobra.

Metodę gotowości do zapłaty (WTP) za poprawę standardu odprowadzania i oczyszczania ścieków zastosowano po raz pierwszy w Polsce w odniesieniu do wybranych gmin w województwie podlaskim. Są to gminy: Zbójna, Dubicze Cerkiewne i Miastkowo. Poprawa tego standardu polegałaby na budowie, w każdej z tych gmin, systemu zbiorowego odprowadzania i oczyszczania ścieków. Budowa i eksploatacja oczyszczalni ścieków komunalnych przyczyniłaby się do poprawy jakości wód powierzchniowych i podziemnych na terenie tych gmin i pozwoliłaby na likwidację zbiorników bezodpływowych i uciążliwego dla środowiska transportu tych ścieków taborem asenizacyjnym. Stworzyłoby to także lepsze warunki dla rozwoju turystyki na terenach badanych gmin.

Kwestionariusz do badań (WTP) został tak zaprojektowany, ażeby ujawnić preferencje i gotowość mieszkańców do zapłaty za korzystanie z oczyszczalni ścieków komunalnych. Ankieta została podzielona na trzy części. Pierwsza część zawierała wstępne pytania,

które pozwoliły na ocenę poziomu wiedzy respondentów z zakresu problematyki gospodarki ściekowej w gminie. Druga część ankiety zawierała pytania o sposoby i problemy związane z usuwaniem ścieków z gospodarstw domowych, o znajomość problemów związanych z zanieczyszczaniem wód na terenie gminy, jak również o zainteresowanie respondentów rozwojem sieci kanalizacyjnej. Respondentom zadano także pytania o koszt odprowadzania ścieków oraz o częstotliwość opróżniania zbiorników bezodpływowych (w przypadku ich posiadania przez respondenta). Trzecia część kwestionariusza dotyczyła danych osobowych i ogólnej charakterystyki socjo-ekonomicznej ankietowanych, obejmującej płeć, wiek, dochód i wykształcenie.

Model, zastosowany do statystycznej analizy wyników badań ankietowych, powstał w programie SPSS, przy użyciu procedur „Analiza-Regresja Binarna-Logistyczna”. Po przeanalizowaniu danych z 250 ankiet okazało się, że 88,4% respondentów zgadza się na wybudowanie oczyszczalni ścieków komunalnych, a 11,6% jest temu przeciwnych.

Z przedstawionego modelu wynika, że osoby, które zgadzają się z budową oczyszczalni ścieków również zgadzają się zapłacić za nią, co jest czymś oczekiwanym.

Ludzie, którzy postrzegają brak wody jako istotny problem, również zgadzają się zapłacić za oczyszczanie ścieków. Wynika to z tego, że brak źródeł wody o dobrej jakości jest związany z czystością wód powierzchniowych, które mogą być zanieczyszczone odprowadzaniem do nich nieoczyszczonych ścieków. Kolejną istotną zmienną jest wiek respondentów. Osoby starsze są gotowe zapłacić, osoby młodsze nie są gotowe. Może to być spowodowane problemami migracyjnymi ze wsi do miast. Młodzież chce przenieść się do większych miast lub zagranicę w celu znalezienia lepszej pracy, a osoby starsze chciałyby mieć rozwiązane problemy oczyszczania ścieków na swoim terenie.

Przedstawiona metoda może być przydatna w procesie podejmowania decyzji w sprawie wybudowania oczyszczalni ścieków komunalnych w każdej z badanych gmin. Wyniki badań pokazują, że prawie 90% mieszkańców zgadza się na wybudowanie oczyszczalni ścieków komunalnych, co oznacza, że projekt ten powinien być wdrożony. Jednakże, o ile większość mieszkańców jest za wybudowaniem oczyszczalni ścieków komunalnych, to nie wszyscy są skłonni do zapłacenia za jej budowę. Wiele osób albo nie stać na zapłacenie, bądź też uważają, że usługi wodociągowo-kanalizacyjne powinny być bezpłatne. Pozostaje sprawą otwartą skąd pozyskać fundusze na budowę oczyszczalni ścieków komunalnych, jeżeli mieszkańców nie będzie stać na pokrycie kosztów ich budowy oraz kosztów późniejszej eksploatacji.

8. Podsumowanie

Głównymi źródłami zanieczyszczeń wód powierzchniowych, które wykorzystywane są po mieszanu z podziemnymi i uzdatnianiu jako woda pitna dla mieszkańców Białegostoku i sąsiednich miejscowości,

są rolnictwo, transport oraz zabiegi melioracyjne. Zabiegi melioracyjne wykonane w ubiegłym wieku wykonane na glebach organicznych dostarczają do wód związków humusowych, a z form z azotu, głównie formę amonową. Skutecznymi metodami które pozwalają na usuwanie jonów amonowych przy użyciu zeolitów naturalnych, którymi naturalne glinokrzemiany. Skuteczność usuwania tych jonów zależy od odczynu wody i twardości wody. Natomiast do oczyszczania wód z ze związków ropopochodnych wykorzystano metody membranowe, to jest ultrafiltrację i nanofiltrację.

Do wyceny dóbr środowiskowych, a w tym dostęp do dobrej jakości wody służy metoda wyceny warunkowej, która była testowana w wybranych gminach województwa podlaskiego. Stwierdzono, że ludzie postrzegają brak wody jako istotny problem. Skłonni są zapłacić za oczyszczanie ścieków a tym samym za poprawę jakości wód, które są źródłem wody pitnej.

Literatura

- Balia D., Dietrich O., Quast J. (2000). Solute retention in a groundwater table controlled fen area with respect to various land use scenarios. *Int. Peat Journal*, 10, 33-47.
- Baralkiewicz D., Siepak J. (1994). The contents and variability TOC, POC and DOC concentration in natural waters. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 4, 15-28.
- Booker N.A., Cooney E.L., Priestley A.J. (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Sci. Technol.*, Vol. 34, 17-24.
- Górnica A., Zieliński P. (1999). Rozpuszczona materia organiczna w wodach rzek północno -wschodniej Polski. W: *Ochrona zasobów i jakości wód powierzchniowych i podziemnych. Wyd. Ekon. i Śród.*, Białystok, 127-132.
- Hansen N.C., Gupta S.C., Moncrief J.F. (2000). Snowmelt runoff, sediment and phosphorus losses under three different tillage systems. *Soil & Tillage Research*, Vol. 57, 93-100.
- Ilnicki P. (2004). Polskie rolnictwo a ochrona środowiska. *Wydawnictwo AR w Poznaniu*.
- Jorgensen S.E., Libor O., Lea Graber K., Barkacs K. (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Res.*, 10 213-224.
- Koon J. H., Kaufman W. J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *J. Water. Pollut. Control Fed.*, 47,448-465.
- Leszczyński J. (2009). Removal of ammonium ions from water by means of ion-exchange using natural aluminosilicate. *Polish Journal of Environmental Studies – Series of Monographs*, Vol 2, 38-42.
- Pawlaczyk P., Wolejko L., Jermaczek A., Stańko R. (2002). Poradnik ochrony mokradeł. *Wyd. Lubuski Klub Przyrodn.*, 61-64.
- Pulikowski K. (2004). Zanieczyszczenia obszarowe w małych zlewniach rolniczych. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Rozpr. CCXI*, 479: 137.
- Pulikowski K., Kostrzewa S., Paluch J., Paruch A. (2001). Odpływ zanieczyszczeń z mikrozewni rolniczej położonej na przedgórzu sudeckim. *Zesz. Prób. Post. Nauk. Roi.* z. 475: 489-496.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników

i prezentacji stanu tych wód. (Dz. U. z 2004 Nr 32, poz. 284).

Rutkowski M. (2001). Opracowanie wielofunkcyjnego środka koagulacyjno-adsorpcyjnego do detoksyfikacji i odmetalizowania ścieków. *Raport z realizacji projektu badawczego* nr 6 P04G 088 14, Wrocław.

Staniszewski R., Szoszkiewicz J., Tomoń M. (2004). The role of selected plants in limitation of freshwater trophy with emphasis on *Sahinia natans* (L.). *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 13, 67-69.

Wanga Y., Kmiyaa Y., Okuharaa T. (2007). Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using n-mordenite water. *Research*, 41, 269 - 276.

Wanga Y., Shijun L., Ze X., Tianwei H., Sun C., Tan Z. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 735-740.

Zabiegała B. (2004). Oznaczanie zawartości węgla całkowitego, całkowitego węgla organicznego oraz węgla

nieorganicznego w próbkach środowiskowych z kułometrycznym oznaczaniem końcowym, www.pg.gda.pl/chem.

SOURCES OF SURFACE WATER POLLUTION AND SOME METHODS THEIR TREATMENT

Abstract: The aim of this study was to identify sources of pollution of surface water and some pollutant removal methods. Surface waters are contaminated by substances migrating from the soil and by surface flow and subsurface flow. There are other sources such as transport, land melioration, etc. One of the method of ammonium ion removal from the water is ion-exchange method using basaltic rock-mantle. However oil-related compounds can be effectively removed by ultrafiltration.