

Helena Grabowska, Zdzisław Grabowski, Bogumił Rzerzycha, Jerzy Cyran, Andrzej K. M. Kabziński

Ocena skuteczności usuwania mikrocystry LR w procesach uzdatniania wody powierzchniowej w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź”

Wodociąg „Sulejów-Łódź” jest eksploatowany od 1973 r. Ujmując wody powierzchniowe ze Zbiornika Sulejowskiego stanowi on jedno z trzech źródeł zasilania aglomeracji łódzkiej w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Zbiornik Sulejowski, wybudowany w korycie Pilicy, jest sztucznym jeziorem zaporowym pełniącym funkcję zbiornika retencyjnego, gromadzącego wodę z obszaru około 5 tys. km². Powierzchnia zbiornika wynosi 23,8 km², co przy średniej głębokości 3,2 m daje objętość około 75 mln m³.

Jakość wody w zbiorniku jest zmienna i zależy od pory roku, warunków atmosferycznych, jakości wód spływających ze zlewni oraz intensywności zakwitów planktonowych. Największe zagrożenie dla jakości wody ujmowanej ze zbiornika stanowią:

- spływy wód roztopowych i powodziowych o bardzo dużym ładunku zanieczyszczeń,
- zakwity planktonu wytwarzającego duże ilości substancji organicznych,
- letnie zakwity sinic powodujących skażenie wody toksynami sinicowymi.

W wyniku tych zjawisk następuje nagromadzenie w wodzie zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, w tym biogennych związków azotu i fosforu, co powoduje silną eutrofizację zbiornika. Zgromadzone substancje pokarmowe w sprzyjającej temperaturze i przy dużym nasłonecznieniu stwarzają bardzo dobre warunki do rozwoju organizmów planktonowych, w tym sinic. Od wielu lat w porze letniej obserwowano pojawianie się na powierzchni wody w różnych miejscach zbiornika zielonych plam, piany, a czasem kożuchów, będących skupiskiem mikroorganizmów planktonowych. Po okresach spływów wód powodziowych, w miejscu ujmowania wody przed komorami czerpny, pojawiają się gąbczaste kożuchy sinicowe. Dzieje się to najczęściej wówczas, gdy silne wiatry spychają powierzchniowe zakwity sinic do doprowadzalnika, w rejon ujęcia brzegowego. Długo utrzymujący się kożuch zmienia barwę od zielonej, poprzez niebieską do białej, a charakterystyczny (nieprzyjemny) zapach świadczy o zachodzących procesach rozkładu nagromadzonej biomasy.

Częstotliwość i rozmiar zakwitów zwiększyły się po 1996 r., kiedy to do zbiornika zaczęły corocznie dopływać silnie

zanieczyszczone wody powodziowe. Spowodowało to konieczność intensyfikacji procesów uzdatniania wody pod kątem usuwania sinic i toksyn sinicowych oraz oznaczania zawartości mikrocystry w całym okresie występowania zakwitów. Szczegółowe badania zawartości mikrocystry LR, przyjętej jako miara obecności toksyn sinicowych, wykonywano corocznie w okresie zakwitów, począwszy od 1998 r.

Zakwity sinic i produkty ich rozkładu

Zakwity sinic pojawiają się w zbiornikach zaporowych w porze letniej i na jesieni, tworząc w okresach intensywnego wzrostu zielone plamy, gąbczaste kożuchy lub pianę na powierzchni wody. Sinice (cyjanobakterie), wchodzące w skład fitoplanktonu, są gram ujemnymi bakteriami fotosyntetyzującymi. Ich rozwojowi sprzyjają następujące czynniki:

- składniki pokarmowe (biogeny występujące w nadmiarze),
- silne nasłonecznienie,
- podwyższona temperatura wody i powietrza.

Problem zakwitów sinic w zbiornikach zaporowych jest znany na całym świecie. Wszędzie tam, gdzie zbiorniki te używane są jako źródła wody do picia, budzi duże zaniepokojenie. Podstawą do niepokoju jest wiedza na temat samych sinic, jak również produktów ich rozkładu – toksyn sinicowych, uznanych w większości za związki szkodliwe dla zdrowia, a niektóre nawet za kancerogenne. Ośrodki naukowe zajmujące się badaniem sinic i toksyn sinicowych zidentyfikowały ponad 40 gatunków sinic zdolnych do produkcji toksyn [1]. Wszystkie znane sinice mają bardzo dużą zdolność adaptacyjną do każdych, nawet skrajnych, warunków fizyczno-chemicznych i klimatycznych. Podczas zakwitów najczęściej występują sinice z rodzajów *Microcystis*, *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Trichodesmium*, *Gomphosphaeria*, *Oscillatoria* i inne. Czas rozkładu sinic wynosi kilka tygodni i w całym tym okresie występuje skażenie wody toksynami sinicowymi. Toksyny sinicowe, w zależności od mechanizmu ich toksycznego oddziaływania na organizm, można podzielić na:

- neurotoksyny (anatoksyna, afanatoksyna) działające na układ nerwowy,
- hepatotoksyny (mikrocystryna, nodularina) działające na układ pokarmowy,
- cytotoxyny (akutificyna, scytoficyna, cyjanobakteryna),
- toksyny o nie do końca poznany mechanizm działania toksycznego.

Mgr inż. H. Grabowska, inż. Z. Grabowski, mgr B. Rzerzycha, mgr inż. J. Cyran: Zakład Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o., ul. Wierzbowa 52, 90-133 Łódź, sekretariat@zwik.lodz.pl

Dr inż. A. K. M. Kabziński: Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, zebra14@chemul.uni.lodz.pl

Szczególne zainteresowanie i niepokój budzi mikrocystryna, ze względu na wysoką toksyczność ostrą, jak również udowodnione właściwości kancerogenne. Znanych jest ponad 60 izomerów mikrocystryny, wśród których najczęściej spotykaną jest mikrocystryna LR, którą przyjęto jako miarę zawartości toksyn sinicowych w wodzie [2]. Mikrocystryna LR wykazuje bardzo wysoką stabilność w czasie kilkudziesięciu dób, nawet w wysokich temperaturach oraz w różnych warunkach (kwasowych i zasadowych) środowiska. Największe stężenia mikrocystryny LR występują zazwyczaj wówczas, gdy w badaniach hydrobiologicznych stwierdza się rodzaj *Microcystis* jako dominujący w biomacie sinic. Jest to sygnał do rozpoczęcia badań na zawartość mikrocystryn w ujmowanej wodzie i po procesach uzdatniania. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. wprowadziło ograniczenie zawartości mikrocystryny LR w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi do $1,0 \text{ mg/m}^3$.

Wpływ zakwitów na jakość wody w Zbiorniku Sulejowskim

Zakwity sinic i towarzyszące im zakwity glonów, gromadzące się w pobliżu miejsca czerpania wody do systemu wodociągowego, wpływają na pogorszenie jakości ujmowanej wody w zakresie parametrów fizyczno-chemicznych i hydrobiologicznych. Przede wszystkim zakwity nadają wodzie zabarwienie, które zależy od charakteru dominujących w zakwiecie rodzajów sinic i glonów (zielone zabarwienie powodują zielenice, zielononiebieskie – sinice, żółtobrazowe i brązowe – okrzemki). Barwę wodzie nadają również barwniki uwolnione do wody w procesie rozkładu komórek glonów i sinic, z których najczęściej spotykanymi są chlorofil, fiko-cyanina i fikoerytryna [3].

Zakwity są także przyczyną wzrostu barwy, mętności, utlenialności, zawartości węgla organicznego (OWO) i pH wody. Najczęściej zakwitom towarzyszą także podwyższone zawartości azotu amonowego i fosforu ogólnego, zmniejsza się natomiast zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie. Wybrane wskaźniki fizyczno-chemiczne wody powierzchniowej ujmowanej w okresie poboru próbek na zawartość mikrocystryny LR w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź” w latach 2001 i 2002 przedstawiono w tabeli 1.

Podczas występowania zakwitów wykonywane są badania hydrobiologiczne w zakresie liczebności fitoplanktonu (w tym sinic) oraz biomasy planktonu, fitoplanktonu, sinic, a także rodzajów dominujących w biomacie sinic (tab. 2). Rozkładająca się biomasa fitoplanktonu nadaje wodzie charakterystyczny, nieprzyjemny, zapach, którego intensywność i charakter zależy od rodzaju i liczebności kwitnących glonów i sinic. Podczas rozkładu biomasy sinic powstają toksyczne związki o strukturze oligopeptydów (hepatotoksyny) oraz alkaloidów (neurotoksyny), określane ogólnie mianem toksyn sinicowych, które uwalniając się do wody, powodują jej silne skażenie.

Uzdatnianie wody podczas zakwitów sinic

Ze względu na różny skład zanieczyszczeń zawartych w ujmowanej wodzie powierzchniowej, technologia uzdatniania w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź” jest bardzo rozbudowana [4]. W celu zabezpieczenia przed poborem zanieczyszczeń powierzchniowych (np. glonów i sinic w fazie intensywnego

rozwoju) punkt poboru wody znajduje się około 5 m poniżej lustra wody (na wysokości ok. 1 m od dna zbiornika). Na ujęciu w Bronisławowie stosowane jest wstępne utlenianie dwutlenkiem chloru. Następnie woda transportowana jest na odległość 36,6 km rurociągiem stalowym o średnicy 1600 mm do stacji uzdatniania wody w Kalinku, gdzie zostaje poddana różnym procesom technologicznym, zależnie od stopnia jej zanieczyszczenia. Oczyszczanie wody obejmuje następujące procesy jednostkowe:

- redukcja chlorynów siarczanem żelaza(II), jako jednego z produktów wstępnego utleniania dwutlenkiem chloru [5],
- wstępna alkalizacja wapnem hydratyzowanym (stosowana okresowo),
- sorpcja na pylistym węglu aktywnym (stosowana okresowo),
- koagulacja z flokulacją siarczanem glinu (wspomagana krzemionką aktywną) lub średnio zasadowym chlorkiem poliglinu, z jednoczesnym usuwaniem powstałych kłaczków w osadnikach o przepływie pionowym z warstwą osadu zawieszzonego (klarowniki),
- alkalizacja końcowa wapnem hydratyzowanym i ługiem sodowym,
- filtracja pospieszna na filtrach grawitacyjnych otwartych, w części ze złożem piaskowym, a w części ze złożem piaskowo-antracytowym,
- utlenianie ozonem,
- dezynfekcja końcowa chlorem i dwutlenkiem chloru.

Po dezynfekcji końcowej woda przesyłana jest rurociągiem o średnicy 2200 mm i długości 7,7 km do zbiorników wody czystej w pompowni „Łódź-Chojny”. Średnia wydajność wodociągu wynosi $30+50 \text{ tys. m}^3/\text{d}$. W przeważającej części roku, kiedy ujmowana woda jest średnio zanieczyszczona, stosuje się uproszczoną technologię uzdatniania z pominięciem alkalizacji wstępnej i sorpcji na pylistym węglu aktywnym.

Podczas występowania silnych zakwitów sinic konieczne jest utrzymanie specjalnego reżimu technologicznego, polegającego na zastosowaniu wszystkich dostępnych procesów jednostkowych, doboru najskuteczniejszych koagulantów i odpowiednio wysokich dawek oraz innych reagentów stosowanych w uzdatnianiu wody. Szczególną uwagę przywiązuje się do właściwego przebiegu procesu koagulacji, zapewniającego możliwie maksymalne usunięcie z wody biomasy sinic oraz do procesu ozonowania wody. Dawki substancji chemicznych stosowanych w uzdatnianiu wody powierzchniowej ujmowanej w okresie pobierania próbek na zawartość mikrocystryny LR w systemie wodociągowym „Sulejów-Łódź” w latach 2001 i 2002 zamieszczono w tabeli 3.

Metodyka badań

Próbki wody do oznaczeń mikrocystryny LR pobrano w następujących punktach:

- ujęcie wody w Bronisławowie: z komory sit pracującej w danym momencie pompy, przed utlenianiem wstępnym,
- stacja uzdatniania wody w Kalinku: na odpływie z komór kontaktowych, po procesie ozonowania,
- pompownia „Łódź-Chojny”: w punkcie tłoczenia wody uzdatnionej do miejskiej sieci wodociągowej.

Próbki wody o objętości 2 dm^3 zaraz po pobraniu utrwalono azydkiem sodu (NaN_3) i skierowano do pracowni

Tabela 1. Wybrane wskaźniki fizyczno-chemiczne wody powierzchniowej ujmowanej w okresie poboru próbek na zawartość mikrocystyny LR w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź” w latach 2001 i 2002

Data	Temperatura °C	pH	Barwa gPt/m ³	Utlenczalność gO ₂ /m ³	Azot amonowy gNH ₄ ⁺ /m ³	Azotany gNO ₃ ⁻ /m ³	Azotyny gNO ₂ ⁻ /m ³	Fosforany gPO ₄ ³⁻ /m ³	Fosfor og. gP ₂ O ₅ /m ³	Tlen rozp. gO ₂ /m ³
28-08-01	21,0	8,00	77	13,2	0,33	4,9	0,05	0,15	0,70	5,9
04-09-01	18,0	8,10	51	10,2	0,15	5,3	0,06	0,10	0,60	7,9
11-09-01	15,0	8,15	44	10,6	0,15	5,7	0,13	0,15	0,60	8,9
18-09-01	14,5	8,20	42	8,2	0,18	5,3	0,08	0,10	0,45	8,3
25-09-01	14,5	8,00	46	8,6	0,26	5,7	0,06	0,10	0,60	8,5
02-10-01	12,5	8,10	75	12,0	0,33	4,9	0,08	0,15	0,50	9,1
09-10-01	14,3	7,95	63	10,8	0,26	7,4	0,05	0,10	0,45	8,1
16-10-01	14,0	7,95	55	9,2	0,23	5,3	0,03	0,05	0,15	8,7
27-11-01	3,5	8,10	34	6,0	0,10	4,4	0,05	0,05	0,30	12,0
06-08-02	22,5	8,10	34	8,6	0,05	3,5	0,07	0,10	0,30	6,7
13-08-02	21,8	7,90	38	11,0	0,10	2,6	0,06	0,10	0,30	4,5
20-08-02	22,5	8,80	39	9,4	0,10	4,0	0,05	0,10	0,37	9,1
27-08-02	22,0	8,40	46	10,2	0,05	3,5	0,05	0,10	0,35	7,7
03-09-02	21,0	7,90	35	8,6	0,05	4,4	0,05	0,05	0,22	7,5
10-09-02	21,0	8,30	37	9,2	0,05	4,9	0,05	0,05	0,25	5,5
17-09-02	17,3	8,40	37	8,8	0,10	4,4	0,07	0,10	0,22	8,3
24-09-02	15,0	8,20	28	7,2	0,03	3,5	0,07	0,10	0,22	9,7
01-10-02	13,0	8,10	27	7,0	0,05	3,1	0,08	0,10	0,22	10,1

Tabela 2. Wskaźniki hydrobiologiczne wody powierzchniowej ujmowanej w okresie poboru próbek na zawartość mikrocystyny LR w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź” w latach 2001 i 2002

Data	Fitoplankton ogółem org./cm ³	Sinice org./cm ³	Biomasa planktonu ogółem g/m ³	Biomasa fitoplanktonu g/m ³	Biomasa sinic g/m ³	Rodzaj dominujący w biomacie sinic %
28-08-01	18 230	17 960	7,24	1,37	1,01	<i>Microcystis</i> – 100
04-09-01	15 375	14 905	3,59	1,32	0,82	<i>Microcystis</i> – 98,7
11-09-01	14 987	14 767	2,23	1,04	0,75	<i>Microcystis</i> – 97,8
18-09-01	6 128	5 846	3,02	0,53	0,33	<i>Microcystis</i> – 100
25-09-01	6 351	5 712	2,35	1,01	0,32	<i>Microcystis</i> – 100
02-10-01	337	7	1,42	0,42	0,01	<i>Aphanizomenon</i> – 100
09-10-01	670	0	1,83	0,64	0,00	–
16-10-01	502	0	0,87	0,56	0,00	–
27-11-01	817	0	0,74	0,62	0,00	–
06-08-02	54 389	54 375	10,27	9,94	9,92	<i>Aphanizomenon</i> – 70,2
13-08-02	135 225	135 225	10,87	10,06	10,06	<i>Microcystis</i> – 58,1
20-08-02	38 178	37 501	5,21	2,44	2,28	<i>Microcystis</i> – 92,4
27-08-02	59 792	59 785	7,97	3,32	3,32	<i>Microcystis</i> – 99,7
03-09-02	316 341	315 957	22,29	18,72	18,65	<i>Microcystis</i> – 93,8
10-09-02	47 065	46 923	16,02	3,59	3,56	<i>Microcystis</i> – 73,4
17-09-02	19 972	19 838	2,27	1,35	1,33	<i>Microcystis</i> – 84,1
24-09-02	29 397	29 140	3,9	3,47	3,10	<i>Microcystis</i> – 52,2
01-10-02	32 444	31 947	3,37	2,47	1,87	<i>Microcystis</i> – 96,1

chromatograficznej. Oznaczenia mikrocystyny LR wykonano w Pracowni Analizy Chemicznej i Badań Środowiskowych Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Uniwersytetu Łódzkiego [6]. Pobrane próbki wody wstępnie zatężono metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) na kolumnkach Bakerbond C18. Zastosowano proces kilkuetapowej ekstrakcji oraz zmiany rozpuszczalnika. Zatężoną końcową frakcją o objętości 1 cm³ badano metodą chromatografii cieczowej w odwróconych fazach (RP-HPLC), stosując chromatograf HP 1050

Hewlett-Packard oraz kolumnę Spherisorb ODS2 250 m × 4 mm ID. Zastosowano szybkość elucji 1,0 cm³/min. Do analizy chromatograficznej zastosowano rozpuszczalniki o wysokiej czystości firmy Baker. Jako wzorce zastosowano mikrocystynę LR firmy Sigma. Absorbancję określono przy długości fali 240 nm. Przy badaniu każdej próbki określono odchylenie standardowe dla pięciu powtarzanych oznaczeń. Granica wykrywalności zastosowanej metodyki wynosiła 0,001 mg/m³, natomiast granica oznaczalności – 0,01 mg/m³.

Tabela 3. Chemikalia stosowane w uzdatnianiu wody powierzchniowej ujmowanej w okresie poboru próbek na zawartość mikrocyстыny LR w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź” w latach 2001 i 2002 (dawki chemikaliów podano jako wartości średniodobowe)

Data	Dwutlenek chloru (utl. wstępne) gClO_2/m^3	Siarczan żelaza(II) (red. chlorynów) g/m^3	Siarczan glinu g/m^3	Chlorek poliglinu g/m^3	Węgiel aktywny g/m^3	Krzemionka aktywna g/m^3	Ozon gO_3/m^3	Chlor (dezynfekcja) gCl_2/m^3	Dwutlenek chloru (dezynfekcja) gClO_2/m^3
30-08-01	2,5	–	220	–	8,4	10,0	2,9	2,9	0,9
06-09-01	2,2	–	165	–	7,5	5,0	1,5	1,9	1,0
13-09-01	2,0	–	150	–	–	5,7	2,0	1,7	0,9
20-09-01	2,0	8,0	150	–	–	6,5	2,0	1,7	0,9
27-09-01	2,0	16,0	130	–	–	5,4	2,2	1,8	1,0
04-10-01	2,5	16,0	–	170	–	–	2,3	2,0	1,0
11-10-01	2,5	7,4	–	250	–	–	1,5	1,8	1,0
18-10-01	2,5	12,0	–	250	–	–	3,0	1,9	1,0
29-11-01	1,0	8,0	–	177	–	–	2,1	1,4	1,0
08-08-02	2,3	16,0	140	–	15,0	5,0	3,1	3,0	1,2
15-08-02	2,8	12,7	160	–	15,0	5,0	3,5	3,9	1,2
22-08-02	2,5	14,0	160	–	15,0	5,0	2,9	2,7	1,2
29-08-02	2,5	6,7	127	–	11,7	4,0	2,7	2,2	1,1
05-09-02	2,5	15,0	138	–	5,0	4,0	2,5	2,3	1,1
12-09-02	2,8	23,0	130	–	5,0	4,0	1,8	1,8	0,9
19-09-02	2,0	14,0	130	–	–	4,0	1,7	2,1	1,0
26-09-02	1,8	13,9	100	–	–	4,0	1,4	1,7	1,0
03-10-02	1,7	14,0	–	120	–	–	1,9	1,3	1,0

Stężenia mikrocyстыny LR w przekroju wodociągu „Sulejów-Łódź” oznaczone zostały w latach 2001 i 2002 w okresie występowania w wodzie ujmowanej ze Zbiornika Sulejowskiego fitoplanktonu sinicowego, a w 2001 r. dodatkowo także po zaniku sinic. Badania dotyczyły wody surowej na ujęciu, wody po ozonowaniu oraz wody tłoczonej do sieci wodociągowej. Pobór próbek po poszczególnych etapach uzdatniania uwzględniał czas przepływu wody przez rurociągi tranzytowe i poszczególne urządzenia stacji uzdatniania w Kalinku. Dla średniego rozbioru wody w obu okresach badawczych, wynoszącego około $1600 \text{ m}^3/\text{h}$, czasy przepływu wynosiły:

- pomiędzy ujęciem w Bronisławowie i stacją uzdatniania wody w Kalinku około 45,8 godz.,
- przez klarowniki (3 pracujące) około 5,6 godz.,
- przez filtry (14 pracujących) około 0,8 godz.,
- przez komorę ozonowania (1 pracująca) około 0,5 godz.,
- pomiędzy stacją uzdatniania wody w Kalinku i zbiornikami wody czystszej w pompowni „Łódź-Chojny” około 18 godz.

Łączny czas przepływu wody od ujęcia w Bronisławowie do zbiorników „Łódź-Chojny” wynosił około 70,7 godz. (ok. 2,9 d).

Dyskusja wyników

Wartości wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych wody ujmowanej w latach 2001 i 2002 zestawiono w tabeli 1, a wartości wskaźników hydrobiologicznych podano w tabeli 2.

2001 r.

W 2001 r. liczebność sinic w wodzie zawierała się w przedziale od $17\,960 \text{ org./cm}^3$ (28-08), z tendencją malejącą, do prawie całkowitego ich zaniku, tj. 7 org./cm^3 (02-10). W dalszych

badaniach od 09-10 do 27-11 nie stwierdzono już obecności sinic w wodzie. Biomasa sinic miała tendencję malejącą od $1,01 \text{ g}/\text{m}^3$ (28.08) do $0,01 \text{ g}/\text{m}^3$ (02.10). We wszystkich badaniach dominującym rodzajem sinic w biomacie był *Microcystis*. W badaniach wykonanych na granicy zaniku sinic w ujmowanej wodzie, jako rodzaj dominujący stwierdzono *Aphanizomenon*.

Średniodobowe dawki chemikaliów stosowanych podczas uzdatniania wody zestawiono w tabeli 3. Dawka dwutlenku chloru do utleniania wstępnego zawarta była w przedziale $2,0+2,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, przy czym była zmniejszana do $1,0 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ przy intensywności barwy ujmowanej wody poniżej $40 \text{ gPt}/\text{m}^3$ i utlenialności poniżej $7,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Dawki siarczanu glinu wynosiły $130+220 \text{ g}/\text{m}^3$, natomiast chlorku poliglinu $170+250 \text{ g}/\text{m}^3$. Na początku okresu badawczego zastosowano pylisty węgiel aktywny w ilości $5+10 \text{ g}/\text{m}^3$. Średniodobowe dawki ozonu wynosiły $1,5+3,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, przy utrzymaniu stężenia ozonu resztkowego w wodzie odpływającej z komór kontaktowych na poziomie około $0,1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$.

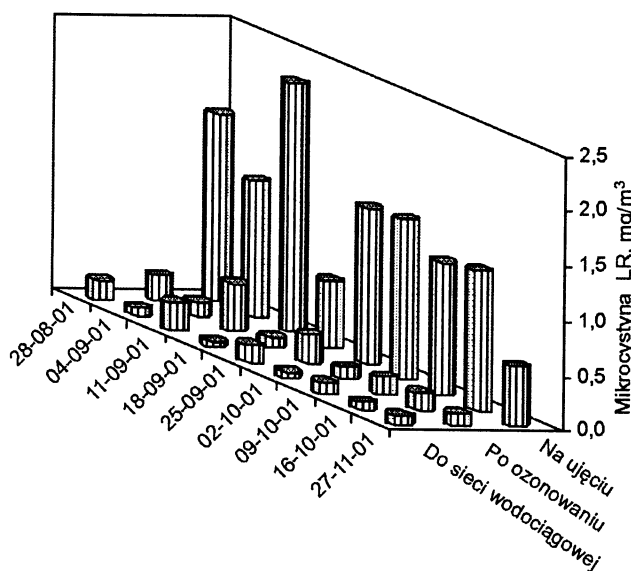
Stężenia mikrocyстыny LR w ujmowanej wodzie wynosiły $0,61+2,26 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy występowaniu sinic, oraz z tendencją malejącą od $1,45 \text{ mg}/\text{m}^3$ do $0,55 \text{ mg}/\text{m}^3$ jeszcze przez około 2 miesiące po zaniku sinic. Stężenie mikrocyстыny LR w wodzie tłoczonej do sieci wodociągowej zawarte było w przedziale $0,05+0,26 \text{ mg}/\text{m}^3$, a uzyskany w 2001 r. stopień jej usuwania w procesach uzdatniania wody wyniósł $83,6+95,9\%$ (tab. 4, rys. 1).

2002 r.

W 2002 r. liczebność sinic w wodzie zawarta była w przedziale od $19\,838 \text{ org./cm}^3$ do $315\,957 \text{ org./cm}^3$, biomasa sinic wynosiła $1,33+18,65 \text{ g}/\text{m}^3$ z tendencjami malejącą i wzrastającą w okresie badawczym, wynikającymi z falowania wody na skutek silnych wiatrów. Liczebność fitoplanktonu sinicowego

Tabela 4. Stężenie mikrocystry LR w ujmowanej wodzie, w wodzie po ozonowaniu i wodzie tłoczzonej do miasta oraz stopień jej usuwania w systemie wodociągu „Sulejów-Lódź” w latach 2001 i 2002

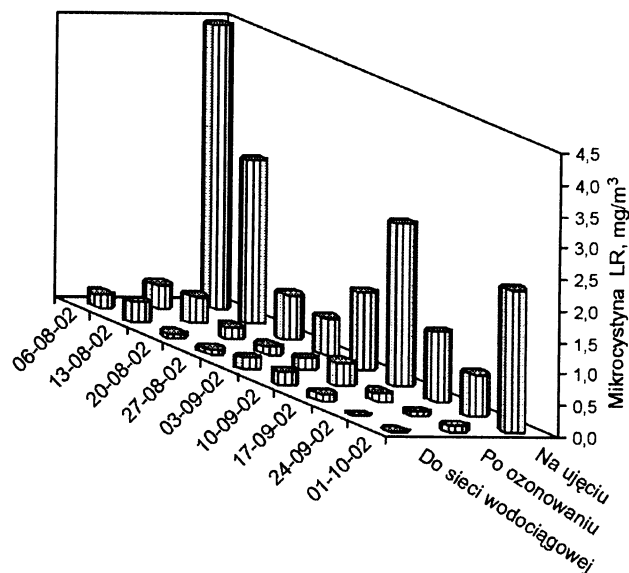
Stężenie mikrocystry LR						Stopień usuwania %
Ujęcie w Bronisławowie		Po ozonowaniu w Kalinku		Pompownia „Łódź-Chojny”		
Data	mg/m ³	Data	mg/m ³	Data	mg/m ³	
28-08-01	1,69 ±0,17	30-08-01	0,23 ±0,03	31-08-01	0,18 ±0,06	89,3
04-09-01	1,23 ±0,10	06-09-01	0,13 ±0,06	07-09-01	0,07 ±0,03	94,3
11-09-01	2,26 ±0,18	13-09-01	0,44 ±0,10	14-09-01	0,26 ±0,04	88,5
18-09-01	0,61 ±0,06	20-09-01	0,09 ±0,01	21-09-01	0,05 ±0,01	91,8
25-09-01	1,41 ±0,10	27-09-01	0,26 ±0,04	28-09-01	0,16 ±0,03	88,7
02-10-01	1,45 ±0,04	04-09-01	0,11 ±0,02	05-10-01	0,06 ±0,03	95,9
09-10-01	1,21 ±0,12	11-10-01	0,16 ±0,04	12-10-01	0,11 ±0,03	90,9
16-10-01	1,28 ±0,22	18-10-01	0,16 ±0,03	19-10-01	0,07 ±0,03	94,5
27-11-01	0,55 ±0,01	29-10-01	0,11 ±0,01	30-11-01	0,09 ±0,01	83,6
06-08-02	4,48 ±0,22	08-08-02	0,36 ±0,05	09-08-02	0,20 ±0,03	95,5
13-08-02	2,58 ±0,04	15-08-02	0,42 ±0,03	16-08-02	0,32 ±0,04	87,6
20-08-02	0,70 ±0,17	22-08-02	0,18 ±0,03	23-08-02	0,07 ±0,02	90,0
27-08-02	0,58 ±0,07	29-08-02	0,13 ±0,04	30-08-02	0,07 ±0,03	87,9
03-09-02	1,23 ±0,17	05-09-02	0,18 ±0,03	06-09-02	0,18 ±0,03	85,4
10-09-02	2,56 ±0,23	12-09-02	0,36 ±0,07	13-09-02	0,20 ±0,04	92,2
17-09-02	1,10 ±0,05	19-09-02	0,13 ±0,04	20-09-02	0,11 ±0,03	90,0
24-09-02	0,68 ±0,15	26-09-02	0,07 ±0,02	27-09-02	0,00	100,0
01-10-02	2,26 ±0,18	03-10-02	0,10 ±0,02	04-10-02	0,00	100,0



Rys. 1. Stężenie mikrocystry LR w wodzie systemu wodociągu „Sulejów-Lódź” w 2001 r.

i jego biomasa były zdecydowanie wyższe niż w 2001 r. W początkowym okresie zakwit dominującym rodzajem był *Aphanizomenon*, w pozostałym – *Microcystis*. Temperatura wody ujmowanej wynosiła 21,0+22,5 °C w okresie od 06-08 do 10-09, później zmalała do 13 °C.

Dawki dwutlenku chloru w utlenianiu wstępnym zawierały się w przedziale 1,7+2,8 gClO₂/m³ i były porównywalne z dawkami stosowanymi w 2001 r. Dawki siarczanu glinu wynosiły 100+160 g/m³, a chlorku poliglinu utrzymywały się na poziomie 120 g/m³. Prawie w całym okresie badawczym stosowano pylisty węgiel aktywny w ilości 5+15 g/m³. Średniodobowe



Rys. 2. Stężenie mikrocystry LR w wodzie systemu wodociągu „Sulejów-Lódź” w 2002 r.

dawki ozonu wynosiły 1,4+3,5 gO₃/m³, przy utrzymaniu stężenia ozonu resztkowego w wodzie na odpływie z komór kontaktowych na poziomie 0,1 gO₃/m³ i były zbliżone do dawek zastosowanych w 2001 r.

Stężenia mikrocystry LR w ujmowanej wodzie mieściły się w granicach 0,58+4,48 mg/m³ i były zdecydowanie wyższe niż w 2001 r. W wodzie tłoczzonej do sieci wodociągowej stwierdzono stężenie mikrocystry LR w przedziale 0,00+0,32 mg/m³, porównywalne do wartości stwierdzonych w 2001 r., uzyskując stopień jej usunięcia na poziomie 85,4+100% (tab. 4, rys. 2).

Wnioski

◆ Woda uzdatniana w systemie wodociągu „Sulejów-Łódź”, pracującego na bazie wód powierzchniowych ujmowanych z Zalewu Sulejowskiego, w okresach zakwitów sinic spełnia wymogi rozporządzenia Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. oraz zalecenia Światowej Organizacji Zdrowia w zakresie stężenia mikrocytyny LR. Stwierdzona podczas dwuletnich badań zawartość mikrocytyny LR w wodzie tłoczony do miejskiej sieci wodociągowej stanowiła 32% wartości dopuszczalnej.

◆ Podczas zakwitów sinic w latach 2001–2002 uzyskano stopień usuwania mikrocytyny LR na poziomie 83,6±100%, przy zastosowaniu następujących procesów jednostkowych:

– utlenianie wstępne dwutlenkiem chloru w ilości 1,7÷2,8 gClO₂/m³ i średnim czasie kontaktu około 46 godz.,

– koagulacja, flokulacja i sedimentacja, zapewniająca możliwie maksymalne usunięcie z wody biomasy sinic, z udziałem siarczanu glinu lub chlorku poliglinu w ilości odpowiednio 100÷220 g/m³ i 120÷250 g/m³,

– okresowa sorpcja na pylistym węglu aktywnym w dawkach 5÷15 g/m³,

– utlenianie ozonem w ilości 1,4÷3,5 gO₃/m³, przy średnim czasie kontaktu około 30 min i utrzymaniu stężenia ozonu resztkowego w wodzie odpływającej z komory kontaktowej na poziomie 0,1 gO₃/m³,

– dezynfekcja końcowa chlorem i dwutlenkiem chloru przy czasie kontaktu około 18 godz.

◆ Wykazano obecność mikrocytyny LR w ujmowanej wodzie jeszcze przez okres dwóch miesięcy od zaniku sinic.

LITERATURA

1. 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., 1998, 51, p. 235.
2. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, J. DZIEGIEĆ: Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie jeziornej i pitnej oraz w materiale biologicznym. Przegl. Geolog., 2001, 49, s. 995.
3. A. JANKOWSKI: Glony źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych ujmowanych przez wodociągi komunalne na przykładzie sinicy *Oscillatoria Rubescens*. Zesz. Nauk. Inst. Gosp. Wodnej, 1973, 36, ss. 1–39.
4. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
5. Z. GRABOWSKI, B. RZERZYCHA, H. GRABOWSKA, M. WYBÓR, J. CYRAN, J. SOLNICA: Wstępne utlenianie domieszek wody dwutlenkiem chloru i usuwanie produktów ubocznych utleniania w systemie wodociągu Sulejów-Łódź. Ochrona Środowiska, 2001, nr 3, ss. 45–48.
6. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIEKOŚ, 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 eko-analityce [Red. B. Buszewski]. UMK, Toruń 1997, s. 407.

Grabowska, H., Grabowski, Z., Rzerzycha, B., Cyran, J., Kabziński, A. K. M. Estimating the Efficiency of Microcystin LR Removal During the Water Treatment Processes Performed within the Sulejów-Łódź Waterworks. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 51–56.

Abstract: The problem of cyanobacteria toxins which appear during periods of blue-green algae (*Cyanophyta*) blooming in the surface water taken in for the needs of the Sulejów-Łódź Water Supply System is discussed. In the periods of strong blooming in 2001 and 2002, analyses were carried out for the presence of microcystin LR in the taken in water, in the water

after ozonation, and in the water flowing in the distribution network. It was found that the water treated in the facilities of the Sulejów-Łódź Water Supply System met both the national standards and the WHO directives on potable water quality with respect to microcystin LR concentration, which ranged between 0 and 0.32 mg/m³ and thus accounted for 32% of the admissible value. The treatment processes applied (and this includes ozonation) yielded an efficiency of microcystin LR removal varying from 84 to 100% (compared to the samples collected from the water intake).

Keywords: Algae, microcystin, ozonation, water treatment.