

Andrzej K. M. Kabziński, Barbara T. Macioszek, Domik E. Szczukocki,
Renata Juszcak, Wiesława Skowron, Alicja Zawadzka

Badania nad skutecznością usuwania mikrocytyny LR w układzie oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim

W skład fitoplanktonu, tworzącego toksyczne zakwity w wodach powierzchniowych, wchodzi głównie sinice (*Cyanophyta*). Ponad 40 gatunków sinic zdolnych do produkcji toksyn należy głównie do rodzajów *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon*, *Nodularia*, *Cylindrospermum*, *Cylindrospermopsis* i *Nostoc* [1]. Mają one bardzo szeroką zdolność adaptacyjną do skrajnych warunków fizyczno-chemicznych, stąd spotykane są w różnych środowiskach od wód stref równikowych poprzez wody obszarów podzwrotnikowych aż do wód stref polarnych. Charakterystyczną cechą gatunków zdolnych do produkcji toksyn jest obecność wakuol gazowych, które umożliwiają zmiany ciężaru właściwego komórek – a co za tym idzie – mają zdolność do przemieszczania się w pionie toni zbiorników wodnych, dzięki regulacji sumarycznej gęstości komórki [2]. W normalnym stanie wód liczebność komórek sinicowych w 1 cm³ wody waha się od kilkuset do kilku tysięcy, podczas gdy w okresach intensywnego zakwitu może dochodzić do kilkuset tysięcy. W okresach intensywnego zakwitu może on przybierać postać piany lub nawet kożucha gromadzącego się na powierzchni wody. Ze względu na produkcję hepatotoksyn i neurotoksyn, sinice silnie oddziałują na środowisko wodne, jak również są olbrzymim problemem dla stacji oczyszczania wody.

Wcześniejsze badania wykazały obecność hepatotoksyn sinicowych (mikrocytyn) w wodach polskich jezior i zbiorników zaporowych [3]. Wykazały też wysoką skuteczność stosowanych technik oczyszczania wody w procesie usuwania mikrocytyn [4–8]. W niniejszej pracy zamieszczono dane dotyczące wpływu wskaźników fizyczno-chemicznych i hydrobiologicznych ujmowanej wody oraz parametrów jej oczyszczania na skuteczność usuwania mikrocytyny LR na przykładzie stacji oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim.

Przedmiot i metodyka badań

Woda będąca przedmiotem badań jest pobierana z rzeki Brzustówki u ujścia do Pilicy przy jazie piętrzącym wodę w okresach niskiego stanu wód. Stąd dalej tłoczona jest do stacji oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim, której układ obejmuje koagulację siarczanem żelaza, filtrację

pospieszną przez złoża piaskowe z prędkością 2,5–5,8 m/h, ozonowanie i dezynfekcję chlorem gazowym. Woda oczyszczona zostaje przepompowana ze zbiorników magazynowych do sieci miejskiej Tomaszowa Mazowieckiego lub do przepompowni w Rokicinach, gdzie jest mieszana z wodą podziemną z ujęć w okolicach Rokicin koło Łodzi oraz dodatkowo odzellaniana i przesyłana dalej do zbiorników wodociągowych na Stokach w Łodzi.

Próbki wody do badań w czasie od czerwca do września 2004 r. pobrano z rzeki Brzustówki u ujścia do Pilicy przy jazie z głębokości około 0,5 m poniżej lustra wody, na dopływie do koagulacji, po koagulacji, po osadnikach pokoagulacyjnych, po filtrach pospiesznych, po ozonowaniu oraz po dezynfekcji chlorem na odpływie w kierunku Łodzi. Próbki wody (1000 cm³) były filtrowane w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych (filtr 0,47 μm, Schleider and Schnell, Niemcy) i wstępnie zateżone metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE), na kolumnkach NH₂ i CN oraz SAX i DEA [3,6].

Próbki wody po wstępnym zateżeniu i rozdzieleniu od matrycy organicznej poddano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconych fazach (RP-HPLC), porównując czasy retencji dla kilku różnych typów kolumn typu C18 (Spherisorb 5S ODS2, Resolve C18 oraz Econosil), z pomiarem absorbancji w 240 nm. Próbki rozdzielono metodą izokratyczną oraz gradientową stosując do elucji acetonitryl, metanol, etanol, bufor octanowy i bufor amonowy przy szybkości elucji 1,0 cm³/min [5,9]. W celu kontroli jakości rozdzielu wykonano dodatkowo dla niektórych próbek analizę aminokwasową [6].

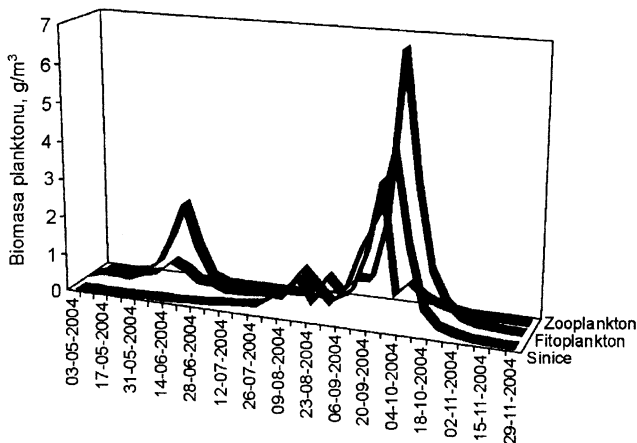
Oznaczenie całkowitej zawartości biomasy sinic, fitoplanktonu oraz całkowitej masy planktonu (fitoplankton+zooplankton+sinice) wykonano za pomocą mikroskopu odwróconego MOD-2 według PN-87/C-05551. Ponadto w próbkach wody oznaczono azot amonowy, azotany(III), azotany(V), fosforany, fosfor ogólny, ogólny węgiel organiczny, wybrane metale ciężkie, pH i zawartość tlenu rozpuszczonego.

Dyskusja wyników badań

Dane dotyczące zakwitu zooplanktonu, fitoplanktonu oraz sinic w 2004 r. przedstawiono na rysunku 1. Dane dotyczące skuteczności usuwania mikrocytyny LR na poszczególnych etapach oczyszczania wody przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 2, a dane dotyczące wpływu wskaźników hydrobiologicznych i fizyczno-chemicznych wody oraz parametrów technologicznych jej oczyszczania na skuteczność usuwania mikrocytyny LR przedstawiono na rysunku 3.

Dr inż. A. K. M. Kabziński, mgr B. T. Macioszek, mgr D. E. Szczukocki, mgr R. Juszcak: Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracownia Analizy Chemicznej i Badań Środowiskowych, ul. G. Narutowicza 68, 90–136 Łódź, zebral14@chemul.uni.lodz.pl
Mgr inż. W. Skowron: Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi sp. z o.o., Oddział Tomaszów Mazowiecki, ul. Wierzbowa 52, 90–133 Łódź
Dr A. Zawadzka: Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź

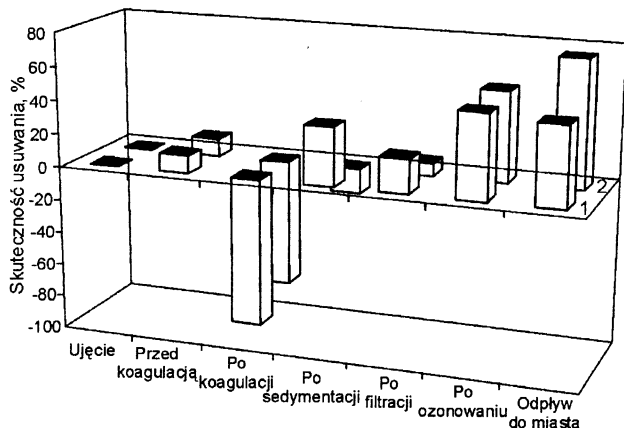
Należy podkreślić, że intensywność zakwitów w wodzie rzecznej, skąd pobrano próbki była znacznie mniejsza niż ma to miejsce w wypadku zbiorników zaporowych. Masa planktonu wynosiła $0,1-12 \text{ g/m}^3$ (w tym sinice $0,0-4,5 \text{ g/m}^3$) (rys. 1), co jest wartością 10-30-krotnie mniejszą niż spotykana w zbiornikach zaporowych [6-8]. W literaturze światowej brak jest porównawczych materiałów dotyczących zakwitów w wodach rzecznych.



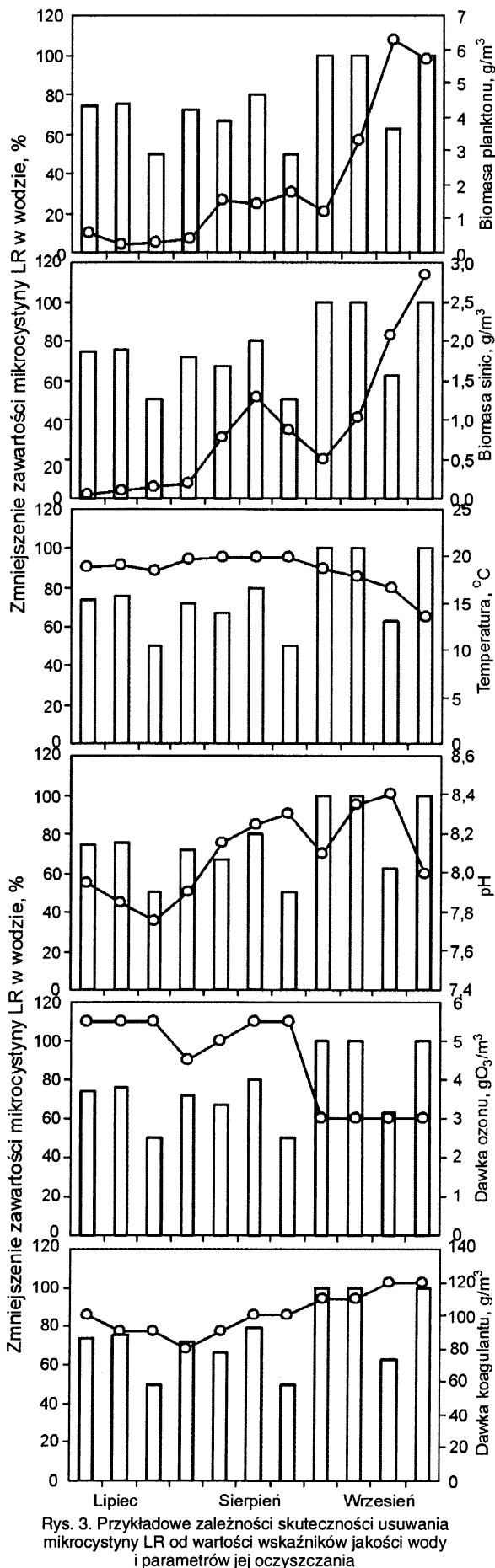
Rys. 1. Biomasa zooplanktonu, fitoplanktonu i sinic w wodzie z rzeki Brzustówki w ujściu do Pilicy (2004 r.)

Skuteczność usuwania mikrocystry LR z wody wahała się w przedziale $49,8-100,0\%$ (śr. $75,5$), przy jej końcowej zawartości w wodzie oczyszczonej w zakresie $0-0,209 \text{ mg/m}^3$ (tab. 1, rys. 2). W tym czasie zawartość mikrocystry LR w wodzie rzecznej wahała się w zakresie $0,294-0,541 \text{ mg/m}^3$ i była o rząd wielkości mniejsza niż w wodzie ze Zbiornika Sulejowskiego [4,6-8]. Średni stopień usuwania mikrocystry LR był niższy od uzyskanego w latach ubiegłych w stacji „Kalinko” (1998 r. – $91,6\%$, 1999 r. – $90,0\%$, 2000 r. – $73,6\%$, 2001 r. – $90,7\%$, 2002 r. – $93,8\%$ oraz 2003 r. – $88,2\%$). Różnica w skuteczności usuwania mikrocystry LR może być spowodowana odmienną technologią oczyszczania wody w obu stacjach wodociagowych. Najważniejszą różnicą jest brak silnych utleniaczy (chlor, dwutlenek chloru) na wstępnym etapie oczyszczania wody, jak ma to miejsce w systemie „Sulejów-Łódź”. Jednakże łączna skuteczność usuwania mikrocystry LR z użyciem ozonu była lepsza od uzyskanych innymi metodami [4].

Skuteczność usuwania mikrocystry LR na poszczególnych etapach oczyszczania wody, a także całkowita (rys. 2), wykazują gwałtowny wzrost zawartości mikrocystry LR po



Rys. 2. Skuteczność usuwania mikrocystry LR z wody na różnych etapach oczyszczania w Tomaszowie Mazowieckim (1 – skuteczność etapowa, 2 – skuteczność całkowita)



Rys. 3. Przykładowe zależności skuteczności usuwania mikrocystry LR od wartości wskaźników jakości wody i parametrów jej oczyszczania

Tabela 1. Skuteczność usuwania mikrocyстыny LR na poszczególnych etapach oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim

Data	Ujęcie wody		Dopływ do koagulacji		Przed osadnikami		Po osadnikach		Po filtrach pospiesznych		Po ozonowaniu		Po dezynfekcji		Stopień usuwania %
	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%	
29-06-2004	0,398	100,0	0,408	102,5	0,593	149,0	0,519	130,4	0,455	114,3	0,131	32,9	0,103	25,9	74,1
13-07-2994	0,541	100,0	0,368	68,0	1,447	267,5	1,001	185,0	0,680	125,7	0,333	61,5	0,132	24,4	75,6
19-07-2004	0,299	100,0	0,362	121,1	0,663	221,7	0,327	109,4	0,323	108,0	0,222	74,2	0,150	50,2	49,8
02-08-2004	0,294	100,0	0,324	110,2	0,520	176,9	0,369	125,5	0,304	103,4	0,155	52,7	0,083	28,2	71,8
16-08-2004	0,343	100,0	0,331	96,5	0,506	147,5	0,262	76,4	0,199	58,0	0,176	51,3	0,114	33,2	66,8
23-08-2004	0,454	100,0	0,316	69,6	0,406	89,4	0,311	68,5	0,333	73,4	0,231	50,9	0,092	20,3	79,7
30-08-2004	0,418	100,0	0,318	76,1	0,662	158,4	0,560	134,0	0,495	118,4	0,221	54,3	0,209	50,0	50,0
08-09-2004	0,518	100,0	0,463	89,4	0,959	185,1	0,388	74,9	0,339	65,4	0,137	26,5	0,000	0,0	100,0
13-09-2004	0,355	100,0	0,414	125,1	0,300	84,5	0,240	67,6	0,109	30,7	0,000	0,0	0,000	0,0	100,0
20-09-2004	0,422	100,0	0,410	97,2	0,969	229,6	0,547	129,6	0,320	75,8	0,206	48,8	0,158	37,4	62,6
27-09-2004	0,312	100,0	0,402	128,8	0,718	230,1	0,510	163,5	0,453	145,2	0,174	55,8	0,000	0,0	100,0
Średnio	–	100,0	–	89,6	–	176,3	–	115,0	–	92,6	–	46,3	–	24,5	75,5

koagulacji, przy czym jeszcze woda po sedymentacji zawierała więcej toksyny w porównaniu z wodą powierzchniową. Dopiero na procesie ozonowania i końcowej dezynfekcji uzyskano niską zawartość mikrocyстыny LR w wodzie. Wzrost zawartości mikrocyстыny LR po koagulacji można tłumaczyć procesem rozpadu (lizy) komórek sinic i przejściem ich zawartości do wody. W stacji oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim koagulacji ulegają praktycznie żywe komórki, w odróżnieniu od systemu „Sulejów-Łódź”, gdzie proces koagulacji jest prowadzony po wstępnym utlenianiu dwutlenkiem chloru, zabijającym kolonie sinic. Innym ważnym czynnikiem może być obecność jonów żelaza(III), gdyż z danych literaturowych wiadomo, że jony te wpływają na biosyntezę hepatotoksyn, jak również na śmiertelność koloni komórek sinic [2,9-12]. Proces sedymentacji umożliwił zmniejszenie zawartości toksyn o około 35% w stosunku do koagulacji, natomiast proces filtracji o około 20%. Podobnie jak w wypadku wody ze Zbiornika Sulejowskiego, najbardziej skuteczne w usuwaniu mikrocyстыny LR było ozonowanie wody (ok. 50%), choć mniej skuteczne niż w systemie „Sulejów-Łódź” (2001 r. – 69,8%, 2002 r. – 80,7%, 2003 r. – 58,5%) [8]. Wynika to prawdopodobnie z silnego wzbogacenia wody w toksyny na etapie koagulacji, pomimo zastosowania dawek ozonu w zakresie 3,0+5,5 gO₃/m³. Również dezynfekcja wody (dawka chloru w zakresie 1,3+2,2 gCl₂/m³) oraz zmieszanie z wodą podziemną polepszyły skuteczność zmniejszenia zawartości mikrocyстыny LR w wodzie oczyszczonej. Użytkowana końcowa zawartość mikrocyстыny LR w wodzie oczyszczonej odpowiadała polskiemu przepisom dopuszczającym jej obecność w wodzie do picia w ilości poniżej 1 mg/m³.

Pomimo że proces koagulacji, w wyniku rozpadu komórek sinic, spowodował wzrost zawartości toksyn w wodzie aż o 84,5+267,5% (śr. o 176,3%), w stosunku do jej zawartości w wodzie powierzchniowej, to dawka koagulantu miała dodatnią korelację z końcową skutecznością usuwania mikrocyстыny LR. Nie stwierdzono jednak korelacji ze skutecznością jej usuwania na poszczególnych etapach, co dowodzi, że stężenie koagulantu potrzebne do rozkładu komórek sinic było o wiele niższe od jego dawek. Skuteczność usuwania planktonu oraz mikrocyстыny LR w procesie sedymentacji

wynosiła jednak około 35%, na co też wpływ miała obecność koagulantu. Wartość współczynnika korelacji pomiędzy dawką ozonu (3,0+5,5 gO₃/m³) a skutecznością usuwania mikrocyстыny LR ($r=-0,654$) wskazuje na dostatecznie wysoką ilość ozonu do utlenienia zarówno materiału biologicznego i związków organicznych, jak i też samej mikrocyстыny LR, o czym świadczy etapowa skuteczność jej usuwania jak też końcowa w granicach 49,8+100% (śr. 75,5%) (rys. 3). Ujemny współczynnik korelacji może wynikać z faktu zmiennego mechanizmu utleniania z udziałem rodnika tlenowego przy niższych wartościach pH oraz rodnika hydroksylowego przy wyższych wartościach pH [13–15]. Dodatkowy wpływ na skuteczność ozonowania może mieć też twardość wody oraz obecność interferujących jonów amonowych, azotanowych i żelaza(II), co zaobserwowano we wcześniejszych badaniach [4,6–8].

Wnioski

◆ Zawartość organizmów planktonowych w wodzie z rzeki Brzostówki u ujścia do Pilicy wynosiła do 12 g/m³ (w tym sinic do 4,5 g/m³). Intensywność zakwitów planktonu w wodzie rzecznej była znacząco mniejsza w porównaniu z wodą ze zbiorników zaporowych.

◆ Skuteczność usuwania mikrocyстыny LR w układzie oczyszczania wody w Tomaszowie Mazowieckim wahała się w przedziale 49,8+100,0% (śr. 75,5%), przy czym końcowa zawartość tej toksyny w wodzie nie przekraczała 0,21 mg/m³.

◆ Wstępne utlenianie pozwoliło na skuteczne usuwanie komórek sinic z wody, zabezpieczając jednocześnie przed przedostaniem się toksycznej zawartości ich cytoplazmy do wody w procesie koagulacji.

◆ Zastosowanie koagulacji bez wstępnego utleniania chlorem lub dwutlenkiem chloru powodowało znaczny wzrost zawartości mikrocyстыny LR w wodzie (śr. o 176%) w wyniku rozpadu żywych komórek sinic pod wpływem koagulantu. Użycie siarczynu żelaza(III) jako koagulantu może być kolejną przyczyną lizy komórek sinic i wzbogacenia oczyszczonej wody w mikrocyстыnę LR zawartą w cytoplazmie komórkowej.

◆ Sedymentacja pokoagulacyjna umożliwia usunięcie części (ok. 35%) mikrocystyny LR wraz osadem oraz materiałem biologicznym.

◆ Ozonowanie dawką 3,0÷5,5 gO₃/m³ było najskuteczniejszym etapem usuwania mikrocystyny LR w układzie oczyszczania wody (50,3%).

LITERATURA

1. A. K. M. KABZIŃSKI: Toksyczne zakwity sinicowe: (I). Biologiczna charakterystyka i charakter zakwitów. BIOSKOP, 2004, nr 4, ss. 6–8.
2. A. K. M. KABZIŃSKI: Toksyczne zakwity sinicowe: (II). Podstawy ekologii sinic. BIOSKOP, 2005, nr 1, ss. 6–13.
3. A. K. M. KABZIŃSKI, R. JUSZCZAK, E. MIĘKOŚ, H. SCHOLL, M. TARCZYŃSKA, K. SIVONEN, J. RAPALA: The first report about the presence of cyanobacterial toxins in Polish lakes. Polish J. Environ. Stud., 2000, No. 9(3), pp. 171–178.
4. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA: Badanie efektywności usuwania toksyn sinicowych w procesie uzdatniania wody w ciągu produkcyjno-przesyłowym Sulejów-Łódź. Gospodarka Wodna, 2003, nr 3, ss. 109–118.
5. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA: Determination of microcystin after removing from drinking water by ozonation process in Sulejów Artificial Lake. Proc. symp. "Physicochemical Methods of the Mixture Separation", Częstochowa, 2003, pp. 38–42.
6. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA, J. CYRAN, R. JUSZCZAK, J. DZIEGIEĆ, A. ZAWADZKA, D. E. SZCZUKOCKI, K. SZCZYTOWSKI: Badania dotyczące użycia ditlenku chloru i ozonu do usuwania toksyn sinicowych w systemie wodociągowym Sulejów-Łódź. Arch. Environ. Protect., 2004, nr 30, ss. 17–38.
7. A. K. M. KABZIŃSKI, H. GRABOWSKA, J. CYRAN, R. JUSZCZAK, A. ZAWADZKA, M. MACIOSZEK: Wpływ jakości wody i parametrów jej uzdatniania na usuwanie toksyn sinicowych na przykładzie wodociągu „Sulejów-Łódź”. Ochrona Środowiska, 2004, nr 26, ss. 13–20.
8. A. K. M. KABZIŃSKI: Badanie efektywności usuwania hepatotoksyn sinicowych z wody w procesie jej uzdatniania – podsumowanie sześciu lat badań na przykładzie ciągu produkcyjno-przesyłowego Sulejów-Łódź. Gospodarka Wodna, 2005, nr 4, ss. 150–155.
9. K. HIMBERGER, A. M. KEIJOLA, L. HIISVIRTA, H. PYYSA-LO: The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study. Water Research, 1989, No. 23, pp. 979–984.
10. S. TAKENAKA, Y. TANAKA: Behavior of microcystins and its decomposition product in water treatment process. Chemosphere, 1995, No. 31, pp. 3635–3641.
11. S. TAKENAKA, Y. TANAKA: Decomposition of cyanobacterial microcystins by iron(III) chloride. Chemosphere, 1995, No. 31, pp. 1–8.
12. C. W. K. CHOW, J. HOUSE, R. M. A. VELZEBOUER, M. DRISKAS, M. D. BURCH, D. A. STEFFENSEN: The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells, Water Research, 1998, No. 32, pp. 808–814.
13. 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.
14. J. ROSITANO, B. C. NICHOLSON, P. PIERONNE: Destruction of cyanobacterial toxins by ozone. Ozone. Sci. Eng., 1998, No. 20, pp. 223–238.
15. J. ROSITANO, G. NEWCOMBE, B. NICHOLSON, R. SZTAJNBOK: Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. Water Research, 2001, No. 35, pp. 23–32.

Kabziński, A. K. M., Macioszek, B. T., Szczukocki, D. E., Juszcak, R., Skowron, W., Zawadzka, A. Efficiency of Microcystin LR Removal from Surface Water Treated by the Tomaszów Mazowiecki Water Treatment Plant. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 39–42.

Abstract: Normally, the number of cyanobacterial cells (*Cyanophyta*) in surface water varies from several hundred to several thousand per cubic centimeter. While blooming, their number may rise to several hundred thousand per cubic centimeter of water, and the water may take a specific hue and an unpleasant smell. In addition, during blooming cyanobacteria produce large amounts of alkaloid neurotoxins and oligopeptide hepatotoxins of high toxicity. The study reported on in this paper was carried

out at the Water Treatment Plant of Tomaszów Mazowiecki in 2004. It aimed at determining the efficiency of their treatment train when the surface water to be treated contained cyanobacterial cells and microcystin LR. The investigations have produced the following findings: coagulation without prechlorination (with chlorine or chlorine dioxide) promoted a rise in microcystin LR concentration by 176% on average, as a result of cell lysis due to exposure to the coagulant; ozonation (with a 3.0 to 5.5 gO₃/m³) was the most efficient unit process for microcystin LR removal. The final efficiency of microcystin LR removal from the water ranged from 49.8 to 100%.

Keywords: Surface water, cyanobacteria, microcystin LR, water treatment, ozonation.