

**IZABELA KRUPIŃSKA\*****PROBLEMY ZWIĄZANE Z WYSTĘPOWANIEM SUBSTANCJI HUMUSOWYCH W WODACH PODZIEMNYCH***Streszczenie*

*Substancje humusowe to najbardziej rozpowszechniona w przyrodzie grupa związków organicznych. W artykule omówiono budowę oraz właściwości fizyczno-chemiczne substancji humusowych oraz ich wpływ, na jakość i oczyszczanie wody podziemnej. Współwystępowanie substancji humusowych i żelaza w wodach podziemnych powoduje, że określona część żelaza występuje w postaci połączeń żelazoorganicznych a woda charakteryzuje się zwiększoną intensywnością barwy i mętnością. Skuteczne oczyszczanie takich wód stwarza problemy technologiczne i praktycznie nie jest możliwe do uzyskania w tradycyjnie stosowanych procesach oczyszczania wód podziemnych.*

Słowa kluczowe: substancje humusowe, oczyszczanie wód podziemnych

**WPROWADZENIE**

Do składników wód podziemnych, oprócz żelaza i manganu wpływających na sposób ich oczyszczania należą substancje organiczne zarówno pochodzenia naturalnego (NOM), jak i antropogenicznego. Substancje pochodzenia naturalnego to przede wszystkim: związki humusowe, produkty przemiany materii mikroorganizmów oraz związki pochodzące z rozkładu obumarłych mikroorganizmów. Do zanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogenicznego występujących w wodach podziemnych należą: fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), substancje powierzchniowo czynne – (SPC), chlorowane związki organiczne (ChZO) – w tym chlorowane bifenyle (PCBs), pestycydy oraz substancje ropopochodne (najczęściej bituminy tj. mieszaniny węglowodorów, kwasów tłuszczowych, naftalenowych itp.). Źródłem zanieczyszczeń antropogenicznych są przede wszystkim: ścieki, odcieki ze składowisk odpadów, nawozy i środki ochrony roślin. Natomiast substancje humuso-

---

\* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

we, ługowane są z gleb bogatych w próchnicę oraz pokładów brunatno - węglowych [Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Świdorska-Bróz 1993]. Zawartość substancji organicznych w wodach podziemnych jest bardzo zróżnicowana, zmienia się od ilości śladowych do kilkuset  $\text{mgC/dm}^3$ . De Wit, Grabińska-Łoniewska oraz Perchuć i Ziółkowska podają [De Wit 1992, Grabińska-Łoniewska 2000, Perchuć i Ziółkowska 1995], że w wodach mioceńskich stężenie substancji humusowych wynosi od 2,1 do 255  $\text{mgC/dm}^3$ , a dominują w nich kwasy huminowe i hymatomelanowe. Według Macioszczyk [Macioszczyk 1987, Macioszczyk i Dobrzyński 2002] średnia zawartość substancji organicznych w wodach słabozmineralizowanych wynosi 8  $\text{mgC/dm}^3$ , a w wodach z terenów bagiennych przekracza nawet 20  $\text{mgC/dm}^3$ . Natomiast zdaniem Thurmana [Thurman 1985], stężenie RWO w wodach podziemnych nie przekracza 2,95  $\text{mgC/dm}^3$ . Z badań Olańczuk-Neyman oraz Montgomery [Montgomery 1985, Olańczuk-Neyman 2001] wynika, że typowe stężenia substancji organicznych (OWO) w wodach podziemnych zawierają się w granicach od 0,1 do 2,0  $\text{mgC/dm}^3$ , z czego aż 99 % należy do związków wysokocząsteczkowych.

### BUDOWA SUBSTANCJI HUMUSOWYCH

Pomimo wielu prac poświęconych substancjom humusowym nie udało się jednoznacznie określić ich budowy oraz sprecyzować wszystkich cech tych związków. Znane są jedynie ogólne zasady budowy substancji humusowych oraz ich skład elementarny. Ze względu na złożoną budowę i dużą różnorodność substancji humusowych, będących wielkocząsteczkowymi związkami o masie cząsteczkowej w zakresie od 700 do 800 000, podlegają one najczęściej klasyfikacji ze względu na ich rozpuszczalność. Według Odena przyjmuje się następujący podział [Gomółka i Szaynok 1997, Świdorska-Bróz 1985]:

- kwasy huminowe – rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, szczawianu i fluorku sodu,
- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie, alkaliach, alkoholu i kwasach mineralnych
- kwasy hymatomelanowe (ulminowe) – rozpuszczalne w etanolu.

Zdaniem Nawrockiego i Biłozora [Nawrocki i Biłozor 2010], podział substancji humusowych według klasyfikacji Odena nie jest w pełni adekwatny, a do ich oceny całkowicie wystarcza uproszczona klasyfikacja, według której substancje humusowe występujące w wodzie dzieli się na:

- kwasy fulwowe - rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH,
- kwasy huminowe – nierozpuszczalne w wodzie przy  $\text{pH} < 2$ ,
- kwasy hymatomelanowe – rozpuszczalne w alkoholu.

Stosuje się również podział substancji humusowych w zależności od źródła ich

pochodzenia na [Rak 2001]:

- autochtoniczne – pochodzenia wodnego,
- allochtoniczne – pochodzenia glebowego.

Kwasy huminowe i kwasy fulwowe wykazują istotne różnice pod względem masy cząsteczkowej, kształtu cząsteczek oraz składu chemicznego. Kwasy huminowe są związkami wielkocząsteczkowymi o masie cząstek w zakresie od 50000-100000 i średnicy 60-100 Å, natomiast kwasy fulwowe w zakresie od 500 do 2000 i średnicy 20-30 Å. Wykazano, że od masy cząsteczkowej zależy szybkość wiązania przez substancje humusowe protonów i metali, a także zdolność do adsorpcji oraz migracji w środowisku. Cząsteczki substancji humusowych o niższej masie cząsteczkowej cechuje szybszy proces sorpcji oraz większa ruchliwość, natomiast cząsteczki o większej masie cząsteczkowej wykazują większą zdolność wiązania metali [Grabińska-Loniewska i in. 2002]. Ponadto struktura cząsteczek kwasów huminowych jest bardziej rozbudowana, zawierają one duże przestrzenie wewnętrzne podobne do budowy gąbki [Grabińska-Loniewska i in. 2000]. Kwasy huminowe i fulwowe różnią się składem elementarnym. Kwasy huminowe zawierają więcej węgla, a mniej tlenu (tab.1), z kolei kwasy fulwowe, charakteryzują się bardziej „alifatycznym” węglem, natomiast węgiel kwasów huminowych jest bardziej „aromatyczny” [Nawrocki i Biłozor 2010]. Podstawowe różnice w składzie elementarnym kwasów huminowych i fulwowych przedstawia tabela 1.

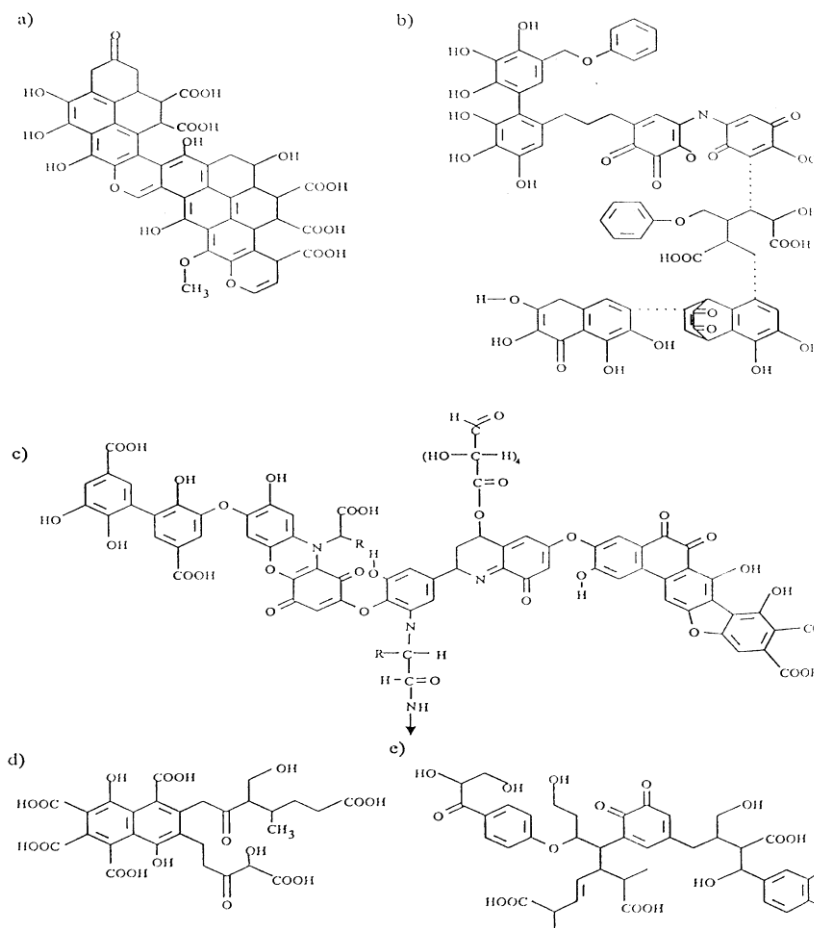
Tab.1. Skład elementarny kwasów huminowych i fulwowych ( %) [Gomółka i Szaynok 1997]

Tab. 1. Elemental composition of humic and fulvic acids (%) [Gomółka and Szaynok 1997]

Rodzaj substancji	C	H	O	N
Kwasy huminowe	52-62	2,5-5,8	30-39	2,6-5,1
Kwasy fulwowe	43-52	3,3-6,0	42-51	1,0-6,0

Na przestrzeni kilkudziesięciu lat wielu autorów proponowało hipotetyczne struktury substancji humusowych, które przedstawiono na rys 1. W roku 1930 Fuks zaproponował strukturę a), w 1960 r. Flaig- strukturę b), w 1977 r. – Bufle strukturę d), w 1982 r. Stevenson-strukturę c), a w roku, 1985 Steelink – strukturę e) [Nawrocki i Biłozor 2010]. Zdaniem Goneta [Grabińska-Loniewska 2000], jądro strukturalne substancji humusowych o charakterze hydrofobowym tworzą aromatyczne i heterocykliczne pierścienie typu benzenu, furanu, pirydyny, a także skondensowane pierścienie typu naftalenu, antracenu, indolu i chinoliny. Pierścienie aromatyczne połączone są bezpośrednio przez wiązania węgla (-C-C-) lub mostkami (-O-, -N-, -S-, -NH-, -CH<sub>2</sub>-) tworząc porowatą sieć, natomiast struktury peryferyczne utworzone są z łańcuchów alifatycznych

o właściwościach hydrofilowych zawierających różne grupy funkcyjne [Grabińska-Łoniewska 2000].



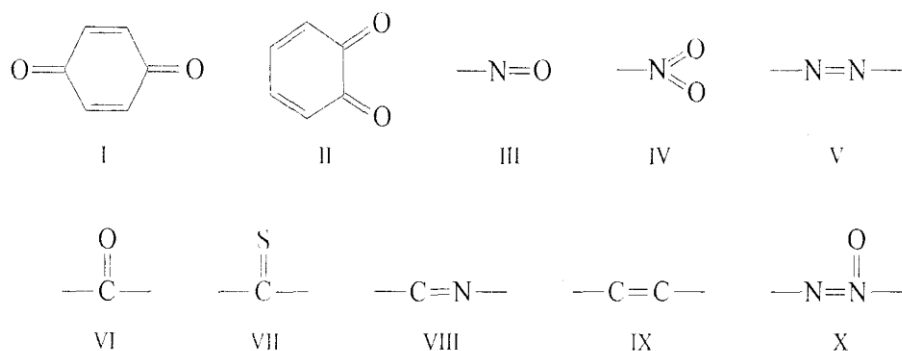
Rys.1. Hipotetyczne struktury substancji humusowych [Nawrocki i Bilozor 2000]  
Fig.1. Hypothetical structure of humic substances [Nawrocki and Bilozor 2000]

Do najczęściej występujących charakterystycznych grup funkcyjnych kwasów humusowych nadających im elektroujemny charakter i silne właściwości sorpcyjne należą grupy: hydroksylowe, metoksyłowe, metylowe, metylenowe, karboksylowe, ketonowe, chinonowe, a także zasadowe grupy aminokwasowe, które zwiększają pojemność buforową. Substancje humusowe pochodzące z wód w porównaniu z wyekstrahowanymi z gleb wykazują niższy stopień aromatyczności, zawierają mniejsze ilości węgla, azotu i fenolowych grup funkcyjnych.

cyjnych, natomiast większe ilości grup karboksylowych. Duża ilość grup funkcyjnych powoduje, że substancje humusowe mają zdolność do wiązania metali. Połączenia takie mogą występować w formie soli lub związków kompleksowych. Zdaniem Anielak, substancje zawarte w wodzie, glebie i osadach mogą tworzyć kompleksy z kwasami fulwowymi poprzez przyłączanie się do zdysocjowanych ujemnych grup funkcyjnych i mostkowanie [Anielak 2003]. Cechą charakterystyczną budowy kwasów humusowych jest również zdolność wytwarzania wolnych rodników semichinonowych w układzie chinon-hydrochinon, o charakterze stałym lub przejściowym. Wolne rodniki o charakterze przejściowym występują w największej ilości przy silnie kwaśnym lub silnie zasadowym odczynie środowiska. Ich zawartość w kwasach fulwowych i kwasach huminowych wynosi około 1015 spinów/g. Obecność wolnych rodników wpływa na procesy polimeryzacji, depolimeryzacji, reakcje utleniania i redukcji oraz procesy sorpcji zachodzące w obecności substancji humusowych [Grabińska-Łoniewska i in. 2002].

### WPLYW SUBSTANCJI HUMUSOWYCH NA JAKOŚĆ WÓD PODZIEMNYCH

Zdaniem wielu autorów [Christiansen 1998, Kolanek 2003, Olańczuk-Neyman 2001, Perchuć 1996, Świdorska-Bróz 1991], kwasy humusowe oraz ich sole, nadają wodom podziemnym żółte, brązowe lub brunatne zabarwienie. W literaturze brak jest jednoznacznego określenia wód o podwyższonej barwie i zawierających substancje humusowe, najczęściej nazywa się je wodami barwnymi, lecz stosuje się również określenia wody humusowe oraz wody brunatne, brązowe lub czarne [Cichisz i Mejbaum 1976, Eikebrokk i Fettig 1990, Perchuć i Ziółkowska 1995]. Przykładem wód zawierających substancje humusowe, których barwa przekracza  $100 \text{ mgPt/dm}^3$ , a średnia zawartość żelaza wynosi  $2,76 \text{ mgFe/dm}^3$  są wody z mioceńskiej formacji brunatno - węglowej [Grabińska-Łoniewska 2000]. Według Stevensona [Górniak 1996, Olańczuk-Neyman 2001, Pazdro i Kozerski 1993, Perchuć 2004], barwę wód wywołują tzw. grupy chromoforowe (rys. 2) zawarte w cząsteczkach substancji humusowych, a intensywność barwy wody rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej, zawartości węgla w cząsteczce oraz stopnia polimeryzacji. Natomiast jak podaje Rak [Rak 2001], na podstawie doniesień literaturowych, o intensywności zabarwienia wód zawierających substancje humusowe decyduje najprawdopodobniej ilość zawartego w ich cząsteczkach azotu. Oprócz barwnych frakcji substancji humusowych, w wodach obecne mogą być też związki humusowe bezbarwne, zwiększające jedynie wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego, o czym świadczą wysokie stężenia ogólnego węgla organicznego obserwowane niekiedy w wodzie o stosunkowo małej barwie.



Rys.2. Grupy chromoforowe kwasów humusowych [Perchuć 2004]  
 Fig.2. Chromophore group of humic acids [Perchuć 2004]

W wodach podziemnych dominują najczęściej kwasy huminowe decydujące o intensywności jej zabarwienia, a w wodach powierzchniowych kwasy fulwowe odpowiedzialne za ich utlenialność [Grabińska-Łoniewska 2002]. W tabeli 2 podano zawartość kwasów humusowych w wodach podziemnych oraz powierzchniowych na terenie Polski [Kowal i Świdarska-Bróz 2009, Rak 2001].

Tab. 2. Zawartość kwasów humusowych ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) w wodach naturalnych na terenie Polski [Kowal i Świdarska-Bróz 2009]

Tab. 2. The content of humic acids ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) in natural waters in Polish [Kowal and Świdarska-Bróz 2009]

Rodzaj wody	Kwasy fulwowe	Kwasy huminowe i hymatomelanowe	Kwasy humusowe
Powierzchniowa-rzeki	2,7-4,3	0,2-1,4	3,9-4,9
Powierzchniowa-zbiorniki	3,7-4,1	0,0-0,3	3,7-4,4
Powierzchniowa-torfowisko	38,5	19,5	58,0
Podziemna - miocen	1,0-9,5	15,0-252,0	16,0-255,0
Podziemna - infiltracyjna	2,2	0,5	2,7
Podziemna	2,1-2,5	0,0-0,4	2,1-3,0

Substancje humusowe w wodach podziemnych mogą występować w postaci rozpuszczonej, koloidów i jako domieszki nierozpuszczone. Frakcje nierozpuszczone to: kwasy hymatomelanowe oraz huminowe mające dużą masę cząsteczkową, huminy oraz połączenia mineralno-organiczne substancji humusowych i zawiesin mineralnych, a formy rozpuszczone i koloidalne stanowią kwasy fulwowe i częściowo huminowe oraz ich sole (najczęściej sodowe i/lub potasowe). W środowisku zasadowym substancje humusowe występują, jako formy

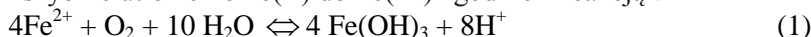
zdysocjowane, a w kwaśnym lub obojętnym głównie, jako ujemne koloidy. Badania potencjału elektrokinetycznego przeprowadzone przez Anielak [Anielak 1998, Anielak 2000, Świdarska i Anielak 2004] wykazały, że kwasy fulwowe i huminowe mają ujemny potencjał elektrokinetyczny, a jego wartość bezwzględna maleje ze wzrostem pH i ilości zaadsorbowanych przez nie kationów metali. Ze wzrostem zawartości metali w kompleksach, maleje stopień ich dyspersji, a także wartość współczynnika absorpcji UV ( $A_{254}^5$ ), będącego wskaźnikiem oceny ilości rozpuszczonych substancji organicznych w wodzie. W naturalnych wodach podziemnych, substancje humusowe najczęściej posiadają nadmiar grup o ujemnym ładunku elektrycznym i występują w postaci koloidów, których potencjał elektrokinetyczny wynosi około -20 mV [Karczewska 1985]. Wraz ze wzrostem wartości pH zwiększa się stabilność substancji humusowych w wodach, co spowodowane jest wzrostem stopnia dysocjacji grup funkcyjnych. Przy  $\text{pH} \geq 8,0$  z grup hydroksylowych oddysocjują jony  $\text{H}^+$ , natomiast przy  $\text{pH}=4,6-4,9$ , rozpoczyna się dysocjacja jonów  $\text{H}^+$  z grup karboksylowych. Obniżenie wartości pH powoduje zmniejszenie stopnia dysocjacji substancji humusowych oraz agregację ich cząsteczek [Świdarska-Bróż 1985]. Zmiana stężenia jonów  $\text{H}^+$  jest również przyczyną przekształceń w strukturze grup chromoforowych powodujących barwę substancji humusowych. Prawdopodobnie w związku z tym, wraz ze zmniejszeniem stężenia jonów  $\text{H}^+$  obserwuje się wzrost barwy wód podziemnych zawierających kwasy humusowe [Karczewska 1985]. Do charakteryzowania substancji humusowych obecnych w wodzie stosuje się tzw. indeks humifikacji (kondensacji), będący ilorazem absorbancji mierzonej przy długości fali 465 nm do jej wartości mierzonej przy długości fali 665 nm [Perchuć 2004, Rak 2001]. Współczynnik  $E_4/E_6$  przyjmuje wartości od 2 do 5 dla wód zawierających kwasy huminowe, a od 6 do 10 dla roztworów kwasów fulwowych, przy czym wody o mniejszym indeksie charakteryzują się intensywniejszą barwą. O charakterze substancji organicznych występujących w wodach podziemnych można wnioskować na podstawie wartości wskaźnika SUVA [ $\text{m}^{-1}/\text{g}/\text{m}^3$ ] zdefiniowanego, jako stosunek absorbancji w ultrafiolecie przy długości fali 254 nm do stężenia rozpuszczonego węgla organicznego. Jeżeli wartość SUVA wynosi od 4 do 5  $\text{m}^{-1}/\text{g}/\text{m}^3$ , to w wodzie obecne są hydrofobowe substancje organiczne o dużej ilości pierścieni aromatycznych i dużej masie cząsteczkowej, natomiast przy wartościach  $\text{SUVA} < 3 \text{ m}^{-1}/\text{g}/\text{m}^3$ , rozpuszczony węgiel organiczny stanowią niearomatyczne związki organiczne o charakterze hydrofilowym [Edzawald i Van Benschoten 1990]. Obecność substancji organicznych, a zwłaszcza substancji humusowych w wodach podziemnych ujmowanych w celu spożycia przez ludzi jest niekorzystna, ponieważ powoduje złe własności organoleptyczne wpływające na ich smak, zapach i barwę. Substancje humusowe, jako formy czyste nie są szkodliwe dla zdrowia ludzi i zwierząt, jednak ze względu na zdolności sorbowania innych często toksycznych domieszek ich obecność w wodach przeznaczonych do spożycia przez



ludzi jest niewskazana i stwarza problemy technologiczne podczas ich oczyszczania [Grabińska-Łoniewska i in. 2002, Kowal i Świdorska-Bróż 2009].

### OCZYSZCZANIE WÓD PODZIEMNYCH ZAWIERAJĄCYCH SUBSTANCJE HUMUSOWE

W wodach nasyconych tlenem i pozbawionych substancji organicznych zachodzi szybkie utlenienie Fe(II) do Fe(III) zgodnie z reakcją :



a szybkość utlenienia żelaza w wodzie opisuje równanie:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -k (\text{pO}_2)[\text{OH}^-]^2 [\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{mol/dm}^3 \text{ min}), \quad (2)$$

w którym:

$k$  – stała szybkości reakcji zależna od temperatury, dla temperatury  $20,5^\circ\text{C}$  wynosi  $8,0 \cdot 10^8 \text{ (dm}^3\text{)}^2/\text{min Pa}(\text{mol})^2$ ,  $\text{pO}_2$  – ciśnienie cząstkowe tlenu (Pa),  $[\text{OH}^-]$  i  $[\text{Fe}^{2+}]$  – stężenia jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Fe}^{2+}$  w wodzie ( $\text{mol/dm}^3$ ).

Z zależności tej wynika, że niezbędny czas utlenienia jonów żelaza dwuwartościowego zwiększa się głównie wraz ze stężeniem jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  w wodzie, a w mniejszym stopniu ze wzrostem temperatury wody [Kowal i Świdorska Bróż 2009]. Maksymalna szybkość utleniania żelaza (II), w wodach pozbawionych ligandów organicznych, osiągnięta jest w środowisku obojętnym lub słabo zasadowym, a świadczą o tym czasy połówkowe reakcji utleniania Fe(II) do Fe(III) przy ciśnieniu parcjalnemu tlenu = 21,3 kPa, które wynoszą [Gonczarow i in 1982]:

- przy pH = 7 – około 4 min,
- przy pH = 6 – 6 godzin,
- a przy pH wody 5 – miesiąc.

W wodach naturalnych, w których występują substancje organiczne, przy tych samych wartościach pH,  $\text{pO}_2$ , stężenia Fe(II), szybkość utlenienia żelaza jest kilkakrotnie mniejsza, co zdaniem wielu autorów [Gonczarow i in. 1982, Macioszczyk 1987, Macioszczyk 2002, Nawrocki i in.1993, Sawiniak i in.1990, Świdorska-Bróż 1991] spowodowane jest stabilizacją Fe(II) przez związki organiczne. Redukcyjne właściwości związków humusowych w odniesieniu do żelaza stwierdzili Gonczarow i inni [Gonczarow i in. 1982], wykazali, że 1 g kwasów huminowych, przy pH =3, redukuje około 0,03 mmola  $\text{Fe}^{3+}$ , natomiast 1 mol kwasów fulwowych 0,5 mola  $\text{Fe}^{3+}$  przy pH =5,5-5,7. W obecności substancji organicznych, a zwłaszcza kwasów humusowych, reakcja tworzenia kompleksów z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  konkuruje z reakcją utlenienia  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  i wytrącania w postaci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Według wielu autorów [Gonczarow i in. 1982, Pandey 2000] ilość wiązanego w kompleks lub utlenianego  $\text{Fe}^{2+}$ , zależy od pH wody



oraz jakościowego i ilościowego składu rozpuszczonych substancji organicznych. Utlenienie skompleksowanego Fe(II) przebiega bardzo wolno, z utworzeniem odpowiednich kompleksów żelaza (III). Powstające w wyniku tej reakcji żelazo (III) może być redukowane przez związki organiczne, co uzależnione jest trwałością wiązań w połączeniach kompleksowych. Szybkość utlenienia Fe(II) w obecności substancji organicznych zależy od stężenia ligandów organicznych oraz pH wody i najwolniej przebiega przy wysokich stężeniach substancji organicznych oraz jonów  $H^+$  w wodzie. Związane to jest prawdopodobnie, zgodnie z równaniem Nernsta, z podwyższeniem potencjału utleniająco-redukcyjnego układu  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  [Gonczarow i in.1982]. W wyniku napowietrzania, nie wytrącają się łatwo sedymentujące aglomeraty wodorotlenku żelaza (III), lecz powstają koloidalne oraz rozpuszczone w wodzie barwne połączenia żelaza ze związkami organicznymi, do usunięcia których nie wystarcza zastosowanie konwencjonalnego układu oczyszczania wód podziemnych takich jak: napowietrzanie, sedymentacja i filtracja [Grabińska-Loniewska 2000, Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Perchuć 2004, Sawiniak 1990]. Jak podaje Świdorska-Bróz [Świdorska-Bróz 1991], napowietrzanie i sedymentacja zastosowane w układzie oczyszczania wody podziemnej zawierającej żelazo w ilości do 18 mgFe/dm<sup>3</sup>, charakteryzującej się barwą do 250 mgPt/dm<sup>3</sup> i zawartością OWO do 12,2 mgC/dm<sup>3</sup> były praktycznie nieskuteczne. Najwyższa skuteczność utlenienia żelaza wynosiła 47% i towarzyszył mu wzrost intensywności barwy, a podczas sedymentacji nie obserwowano flokulacji, ani też opadania związków Fe(III). Nieefektywne w obniżaniu zawartości związków żelaza, intensywności barwy oraz poziomu zanieczyszczenia organicznego okazało się również oczyszczanie tej wody w układzie procesów: napowietrzanie, sedymentacja i filtracja przez złożę „wpracowane” z  $V_f=2$  lub 5 m/h. Podobne prawidłowości stwierdzono również w badaniach, przeprowadzonych dla wody z ujęcia lewarowego SOW w Zawadzie koło Zielonej Góry. Mimo, że substancje organiczne obecne w oczyszczanej wodzie nie zmniejszały istotnie skuteczności utlenienia Fe(II) do Fe(III), to produktami utleniania były barwne trudno aglomerujące i sedymentujące połączenia Fe(III) [Krupińska i Świdorska-Bróz 2003, Świdorska-Bróz i Krupińska 2002, Świdorska-Bróz i Krupińska 2004]. Podsumowując można jednoznacznie stwierdzić, że obecność substancji organicznych, a zwłaszcza substancji humusowych w wodzie podziemnej istotnie utrudnia usuwanie żelaza. W związku z tym podejmowane są różne próby intensyfikacji usuwania żelaza występującego w połączeniach z ligandami organicznymi. Jednym z zalecanych sposobów jest stosowanie silnych utleniaczy. Do tego celu nie powinny być jednak stosowane związki chloru z uwagi na niebezpieczeństwo powstawania chlorowanych związków organicznych, w tym THM. Ponadto jak wykazał Sawiniak [1990], w wyniku stosowania chloru powstają związki żelaza o charakterze koloidalnym, które nie są zatrzymywane na złożach filtrów pospiesznych. Celowość stosowania innych utleniaczy takich jak np. ozon,

ditlenek diwodoru jest również dyskusyjna. Według Grahama [Perchuć 2004], mechanizm utleniania ozonem polega na przekształceniu struktury substancji humusowych w wyniku rozerwania dużych cząsteczek na mniejsze, co powoduje zniszczenie wiązań sprzężonych decydujących o barwie, ale powoduje również powstanie ubocznych produktów ozonowania takich jak: aldehydy, ketony oraz kwasy karboksylowe [Kalkowska i in. 1995]. Skuteczność utleniania jest więc tylko pozorna, ponieważ obniżeniu barwy nie zawsze towarzyszy uwolnienie jonów żelaza z kompleksów oraz ich utlenienie, a także zmniejszenie stężenia RWO w oczyszczanej wodzie. Wyniki badań wielu autorów [Ciupa i Dzień 1996, Ficek i Vella 2000, Kazimierski 1997, Knocke i in. 1991, Kowalski 1993, Kowalski 1995, Kowalski 1996, Nawrocki i in. 1993, Nawrocki i Biłozor 2010, Sawiniak 1990] wykazały, że do utleniania Fe(II) występującego w połączeniach z substancjami organicznymi, korzystne jest stosowanie manganianu (VII) potasu, ponieważ proces utleniania wspomagany jest dodatkowo przez właściwości sorpcyjne i katalityczne wytrącającego się tlenku manganu (IV). Wykazano, że pojemność sorpcyjna tlenku manganu (IV) w stosunku do związków żelaza i manganu, zwiększa się wraz ze wzrostem wartości pH. Również utlenianie substancji organicznych, w wyniku rozrywania wiązań wielokrotnych lub grup funkcyjnych, zachodzi znacznie szybciej w środowisku alkalicznym. Wymagane czasy kontaktu są jednak znacznie dłuższe niż dla innych utleniaczy [Nawrocki i Biłozor 2010]. Wyniki badań przeprowadzonych na wodzie infiltracyjnej z rzeki Oławy, wykazały, że skuteczność usuwania substancji humusowych zwiększała się wraz z dawką manganianu (VII) potasu oraz wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej [Kowalski 1994, Kowalski 1996]. Podobną prawidłowość stwierdził Knocke [Knocke i in. 1994], którego zdaniem substancje organiczne były przede wszystkim adsorbowane na wodorotlenku żelaza (III). Zaletą manganianu (VII) potasu, jako utleniacza jest również to, że nie powoduje on powstawania ubocznych produktów utleniania wpływających niekorzystnie na zdrowie człowieka [Perchuć 2004]. Według Moucheta oraz Michalakos i innych [Mouchet 1992, Michalakos i in. 1997], w Stanach Zjednoczonych oraz krajach Europy Zachodniej, a szczególnie we Francji bardzo dobre efekty oczyszczania wód podziemnych zawierających chelatowe kompleksy żelaza z substancjami organicznymi zapewniło stosowanie po napowietrzaniu wody procesu filtracji przez złoża zasiedlone mikroorganizmami takimi jak: *Gallionella sp.*, *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*, *L. lopholea*, *L. discophora*, *L. cholodnii*, *Crenothrix polyspora*, *Toxotrix trichogenes*, *Clonothrix fusca*, *Sphaerotilus natans*, *S. Dichotoma*, *Lieskeella sp.*, *Siderocapsa treubii*, *S. Major*, *Sideromonas confervarum*, *Siderobacter sp.*, *Naumaniella sp.*, *Metallogenium sp.* Obecnie badania nad wykorzystaniem mikroorganizmów w oczyszczaniu wód zawierających chelatowe kompleksy żelaza z substancjami organicznymi prowadzone są w Belgii, Bułgarii, Finlandii, Austrii, Australii, Skandynawii oraz w Polsce. Wyniki przeprowadzonych

badania potwierdzają, że istotną rolę w oczyszczaniu wód podziemnych zawierających żelazo w połączeniach ze związkami humusowymi odgrywają przemiany mikrobiologiczne zachodzące w złożach filtracyjnych zasiedlonych mikroorganizmami. Jeżeli materiałem filtracyjnym jest granulowany węgiel aktywny, to pełni on równocześnie rolę adsorbentu związków organicznych oraz podłoża dla mikroorganizmów biorących udział w utlenianiu substancji organicznych oraz żelaza i manganu. Powstające w wyniku utleniania Fe(II) oraz manganu nierozpuszczalne tlenki i wodorotlenki zatrzymywane są w organellach komórkowych mikroorganizmów oraz na węglu aktywnym [Grabińska-Łoniewska 1997, Grabińska-Łoniewska 1999, Grabińska-Łoniewska 2000, Grunwald i Perchuć 1996, Perchuć 1997]. Obecnie podejmowane są próby zastosowania również innych związków niż węgiel aktywny jako adsorbentu dla substancji humusowych. Prowadzone są badania adsorpcji kwasów fulwowych na getycie [Filius i in. 2000], zeolitach [Anielak i Majewski 2005], wermikulicie [Abate i in. 2006], ksenolicie [Katsumata i in. 2003], hematycie [Christl i in. 2001] i bentonicie [Vreysen i Maes 2006]. Badania adsorpcji kwasów fulwowych na getycie wykazały, że w środowisku kwaśnym proces zachodzi w wyniku dużego powinowactwa elektrostatycznego adsorbentu i adsorbentu, a z roztworu o odczynie kwaśnym adsorpcja zachodzi za pomocą sił Van der Waalsa [Filius i in. 2000]. Prowadzone są również badania dotyczące oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje humusowe za pomocą procesów membranowych. Wykazano, że spośród procesów membranowych stosowanych do usuwania związków humusowych z wód podziemnych najlepszą ok. 90% efektywność zapewnia proces nanofiltracji. Procesy ultrafiltracji usuwają z wody związki koloidalne, nie zatrzymują jednak substancji humusowych średnio i małowcząsteczkowych, tak jak ma to miejsce podczas nanofiltracji. Mniejsza średnica porów membrany gwarantuje skuteczniejsze usuwanie substancji humusowych, lecz jednocześnie powoduje częstsze spadki przepływu strumienia spowodowane zapychaniem porów usuniętymi z wody kwasami humusowymi [Wershaw 1989]. Innym proponowanym sposobem oczyszczania wód barwnych zanieczyszczonych substancjami organicznymi i związkami żelaza, jest destabilizacja aglomeratów żelaza (II) z substancjami humusowymi, uzyskiwana przez drastyczne zwiększenie stężenia jonów  $H^+$  do pH ok.2. W takich warunkach jony  $H^+$ , jako kationy konkurencyjne zajmują w połączeniach żelazo-organicznych miejsce jonów Fe(II), które po alkalizacji mogą być utlenione do Fe(III) [Kowal i Świdorska-Bróz 2009]. Stosowanie powyższej metody w warunkach technicznych jest praktycznie niemożliwe. W związku z tym, układ technologiczny oczyszczania takiej wody podziemnej powinien zawierać inny proces skutecznie usuwający żelazo występujące wspólnie ze związkami organicznymi. Warunek ten w zadawalającym stopniu może spełniać właściwie przebiegający proces koagulacji. Najlepsze efekty usuwania substancji humusowych uzyskuje się przy połączeniu procesu koagulacji z filtracją na węglu

aktywnym. Można w ten sposób uzyskać nawet 80% skuteczność usuwania substancji organicznych. Poza dawkowaniem do wody substancji wspomagających, np. polielektrolitów skuteczność procesu koagulacji może poprawić korekta odczynu lub utlenianie substancji organicznych, które tworzą warstwy ochronne i stabilizują koloidy. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń obecnych w wodzie, utlenianie chemiczne może poprawiać lub pogarszać efekty usuwania tych zanieczyszczeń, gdyż istnieje niebezpieczeństwo powstawania ubocznych produktów utleniania, zwykle trudniejszych do usunięcia niż substraty utleniania [Chmiel 2009]. Głównymi mechanizmami usuwania substancji humusowych podczas procesu koagulacji są: kompleksowanie, neutralizacja ładunku, współstracanie i adsorpcja. Wykazano również, że istnieje zależność pomiędzy początkowym stężeniem substancji humusowych a optymalną dawką koagulantu. Istotne znaczenie ma również wielkość usuwanych cząstek. Dawka koagulantu w przypadku oczyszczania wód podziemnych, w których występują substancje humusowe powinna być wyznaczana w oparciu o zawartość związków organicznych niż na podstawie mętności. Wykazano również, że koagulanty glinowe są skuteczniejsze w oczyszczaniu takich wód niż sole żelaza, ponieważ produkty hydrolizy glinu nie tworzą barwnych połączeń z substancjami organicznymi w przeciwieństwie do żelaza [Kowal i Świdarska-Bróz 2009]. Dla wód charakteryzujących się małą wartością współczynnika SUVA istnieje bardzo słaba zależność pomiędzy dawką koagulantu i stężeniem związków organicznych i obserwuje się bardzo małą skuteczność usuwania RWO. Natomiast dla wód o dużej wartości SUVA stwierdza się wysoką efektywność usuwania rozpuszczonych związków organicznych z wody w procesie koagulacji [Rak 2001]. Niewystarczająca skuteczność usuwania biodegradowalnych substancji organicznych może być przyczyną braku stabilności biologicznej wody, powodować rozwój mikroorganizmów heterotroficznych w sieci wodociągowej, a w następstwie jej skażenie bakteriologiczne [Huang i Shiu 1996]. Mimo, że w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi dopuszczalna zawartość substancji organicznych, mierzonych, jako utlenialność wynosi  $5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010] należy dążyć do skuteczniejszego usuwania tych zanieczyszczeń [Świdarska-Bróz 1999]. Jak wykazują wyniki wielu badań [Huang i Shiu 1996, Volk i Le Chevallier 1990], dopuszczalna zawartość biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej nie powinna przekraczać  $150\text{-}200(300) \text{ mgC}/\text{m}^3$ .

## PODSUMOWANIE

Substancje humusowe ze względu na specyficzną budowę ich makromolekuł charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną i w wodach naturalnych reagują z innymi domieszkami zarówno organicznymi jak i nieorganicznymi. W związ-

ku z powyższym w środowisku wodnym mogą być nośnikami, często bardzo toksycznych mikrozanieczyszczeń. Substancje humusowe obecne w wodach podziemnych utrudniają usuwanie związków żelaza tworząc z Fe(II) i Fe(III) barwne i stabilne połączenia żelazoorganiczne trudne do usunięcia w konwencjonalnych układach technologicznych oczyszczania wód podziemnych takich jak: napowietrzanie, sedymentacja i filtracja. Kolejnym niebezpieczeństwem wynikającym z obecności substancji humusowych w wodach podziemnych jest możliwość powstawania ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji o właściwościach kancerogennych i mutagennych, a także brak stabilności biologicznej wody [Gonczarow i in. 1982, Grabińska-Łoniewska 2000, Pandey i in. 2000, Świdorska-Bróz i Krupińska 2004]. Konieczność usuwania substancji humusowych z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest, więc bezdyskusyjna. Substancje humusowe obecne w wodach podziemnych znacznie komplikują technologię ich oczyszczania. Podczas oczyszczania tego typu wód wymagane jest stosowanie rozbudowanych układów technologicznych składających się z wielu procesów jednostkowych takich jak: koagulacja, filtracja, sorpcja na węglu aktywnym połączona z biodegradacją na biologicznie aktywnych filtrach węglowych, utlenianie chemiczne, wymiana jonowa oraz procesy membranowe. Najlepsze efekty usuwania substancji humusowych uzyskuje się przy połączeniu procesu koagulacji najlepiej koagulantem glinowym z filtracją na węglu aktywnym [Grabińska-Łoniewska 2002].

#### LITERATURA

1. ABATE G., DOS SANTOS L.B.O., COLOMBO S. M., MASINI J.C.: *Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite*. Applied Clay Science 32, 261-270, 2006
2. ANIELAK A.M.: *Znaczenie podwójnej warstwy elektrycznej w procesie koagulacji i sorpcji*. Szkoła Jakości Wody, Politechnika Koszalińska, Ustronie Morskie, 31-51, 1998
3. ANIELAK A.M.: *Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa 2000
4. ANIELAK A.M.: *Examples of the application of electrokinetic potential in environmental engineering*. Environmental Engineering Studies, Polish Research on the way to the EU, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 421-431, 2003
5. ANIELAK A.M., MAJEWSKI A.J.: *Usuwanie kwasów fulwowych na modyfikowanym naturalnym zeolicie*. Przemysł Chemiczny 84/9, 684-688, 2005

6. CHMIEL A.: *Wpływ biochemicznych przemian zanieczyszczeń na ich podatność na koagulację*. Rozprawa Doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009
7. CHRISTIENSEN J.B., JENSEN D. L., GRON CH., FILIP Z., CHRISTIENSEN T.: *Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater*. Water Research 1, 125-13, 1998
8. CHRISTL I., KRETZSCHMAR R.: *Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface*. Geochimica et Cosmochimica Acta 65/20, 3435-3442, 2001
9. CICHISZ N, MEJBAUM Z.: *Naturalne wody brunatne ich skład chemiczny i własności w ultrafilecie*. GWiTS 2, 52-61, 1976
10. CIUPA R., DZIENIS L.: *Zastosowanie  $KMnO_4$  i  $ClO_2$  do usuwania organicznych form żelaza i manganu z wód podziemnych*. Ochrona Środowiska 1/60, 25-26, 1996
11. DE WIT J.C.M.: *Proton and metal ion binding to humic substances*. Wageningen 1992
12. DOJLIDO J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995
13. EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E.: *Aluminum coagulation of natural organic matter*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
14. EIKEBROKK B., FETTIG J.: *Treatment of coloured surface water by coagulation. Direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
15. FICEK K., VELLA P.: *Potassium permanganate the oxidation solution to many water treatment problems*. Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi, Jakość i Ochrona Wód, Kraków, 673-684, 2000
16. FILIUS J.D., LUMSDON D.G., MEEUSSEN J.C.L., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H.: *Adsorption of fulvic acid on goethite*. Geochimica and Cosmochimica Acta 64/1, 51-60, 2000
17. GONCZAROW T.O., KOŁOSOW I. W., KAPLIN W.: *O formach nachorzdjenija metalow w powjerchnostnych wodach*. Hidrometeoizdat 77, 73-89, 1982
18. GOMÓŁKA E., SZAYNOK A.: *Chemia wody i powietrza*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
19. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A.: *Zastosowanie badań biologicznych do oceny efektywności procesu uzdatniania wód podziemnych z wykorzystaniem biologicznie aktywnych filtrów węglowych*. Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja, 134-147, Warszawa 1997

20. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A.: *Współczesne poglądy na temat roli mikroorganizmów w usuwaniu substancji humusowych z wód mioceńskich. Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja*, 103-112, Warszawa 1999
21. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A.: *Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych*. Wyd. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2000
22. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., PERCHUĆ M., ŻUBROWSKA-SUDOŁ M.: *Substancje humusowe w środowisku – budowa, właściwości fizykochemiczne oraz biotransformacja*. Postępy Mikrobiologii 41/3, 299-344, 2002
23. GRUNWALD P., PERCHUĆ M.: *Usuwanie związków humusowych na biologicznie aktywne filtry węglowe*. Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, 185-199, Poznań 1996
24. GÓRNIAK A.: *Substancje humusowe i ich rola w funkcjonowaniu ekosystemów słodkowodnych*. Białystok 1996
25. HUANG C., SHIU H.: *Interactions between alum & organics in coagulation*. Colloids & Surface 113, 155-164, 1996
26. KALKOWSKA I., GIEMZA B., NAWROCKI J.: *Powstawanie aldehydów w procesie ozonowania wody*. Ochrona Środowiska 4/59, 37-39, 1995
27. KARCZEWSKA A.: *Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach*. Rozprawa Doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1985
28. KATSUMATA H., KANECO S., MATSUNO R., ITOH K., MASUYAMA K., SUZUKI T., FUNSAKA K., OHTA K.: *Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xenolite*. Chemosphere 52, 909-915, 2003
29. KAZIMIERSKI B.: *Badania hydrogeologiczne i zagospodarowanie oligoceńskiego zbiornika wód podziemnych, stan obecny i plany na przyszłość*. Mat. Konf. Oligoceński zbiornik wód podziemnych regionu mazowieckiego, 18-48, Warszawa 1997
30. KNOCKE W.R., VAN BENSCHOTEN J. E., KEARNEY M.J., SOBORSKI A.W., RECKHOW D. A.: *Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide*. JAWWA 6, 80-87, 1991
31. KNOCKE W.R., SHORNEY H.L., BELLAMY J. D.: *Examining the reactions between soluble iron. DOC and alternative oxidants during conventional treatment*. JAWWA 1, 117-127, 1994
32. KOLANEK A.: *Wpływ zanieczyszczeń organicznych na stężenie jonów wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych*. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003



33. KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław 2009
34. KOWALSKI T.: *Proces utleniania w technologii oczyszczania wody*. Ochrona Środowiska 3/50, 33-36, 1993
35. KOWALSKI T.: *Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody*. Ochrona Środowiska 3-4/54-55, 29-32, 1994
36. KOWALSKI T.: *Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów*. Ochrona Środowiska 4/59, 3-8, 1995
37. KOWALSKI T.: *Oczyszczanie wód infiltracyjnych i podziemnych metodą wstępnego utleniania  $KMnO_4$  i filtracji*. Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, s.257-266, Poznań 1996
38. KRUPIŃSKA I., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Znaczenie czasu flokulacji w usuwaniu żelaza z wody podziemnej w procesie koagulacji*. Mat.Konf.Woda-Ścieki-Odpady w Środowisku, 23-32, Zielona Góra 2003
39. MACIOSZCZYK A.: *Hydrogeochemia*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987
40. MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D.: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wód podziemnych*. PWN, Warszawa 2002
41. MICHALAKOS G., NIVEA M.: VAYENAS D.V., LYBERATOS G.: *Removal of iron from potable water using a trickling filter*. Water Research 31/5, 991-996, 1997
42. MONTGOMERY J.M.: *Water treatment principles and desing*. Awiley-Interscience Publication, New York 1985
43. MOUCHET P.: *From conventional to biological removal of iron and manganese in France*. JAWWA 4, 158-167, 1992
44. NAWROCKI J., BIŁOZOR S., KALKOWSKA I.: *Uboczne produkty utleniania domieszek wód*. Ochrona Środowiska 3/50, 37-40, 1993
45. NAWROCKI J., BIŁOZOR S.: *Uzdatnianie wody, procesy chemiczne i biologiczne*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa-Poznań 2010
46. OLAŃCZUK-NEYMAN K.: *Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001
47. PANDEY A. K., PANDEY S. D., MSTR A V.: *Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification*. Ecotoxicology and Environmental Safety 47,195-200, 2000
48. PAZDRO Z., KOZERSKI B.: *Hydrogeologia Ogólna*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1993
49. PERCHUĆ M., ZIÓLKOWSKA T.: *Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych*. Ochrona Środowiska 4/59, 23-28, 1995
50. PERCHUĆ M.: *Problemy przy uzdatnianiu wód podziemnych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Uzdatnianie Wód Podziemnych- Badania, Projektowanie i Eksploatacja, 5-26, Warszawa 1996

51. PERCHUĆ M.: *Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych na biologicznie aktywnych filtrach węglowych*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Uzdatnianie wód podziemnych-Badania, Projektowanie i Eksploatacja, 122-133, Warszawa 1997
52. PERCHUĆ M.: *Współdział żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004
53. RAK M.: *Wpływ alkaliczności koagulantów glinowych na ich skuteczność oraz agresywność kwasowęglową wody po koagulacji*. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001
54. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 w sprawie wymagań dotyczących, jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U 2010. 72. 466
55. SAWINIĄK W., PIEGSA J, SOBCZYK M, WRANIK T.: *Zastosowanie siarczynu glinu do uzdatniania wód podziemnych*. Konferencja Naukowo-Techniczna; Zaopatrzenia w wodę miast i wsi, Poznań 1986
56. SAWINIĄK W.: *Badania nad zastosowaniem wodorotlenku żelazowego do usuwania dużych ilości żelaza i manganu z wód podziemnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 1990
57. ŚWIDERSKA R., ANIELAK A.M.: *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających*. Rocznik Ochrona Środowiska 6, 139-157, 2004
58. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska PWr. Seria: Monografie nr 23, Wrocław 1985
59. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Usuwanie organicznych połączeń żelaza z wód podziemnych*, GWiTS 1, 18-21, 1991
60. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawnictwo PWr, Wrocław 1993
61. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Wybrane problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarcze*. Ochrona Środowiska 3/74, 7-12, 1999
62. ŚWIDERSKA – BRÓŹ M., KRUPIŃSKA I.: *Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych*. Ochrona Środowiska 3/86, 9-13, 2002
63. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, KRUPIŃSKA I.: *Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu substancji organicznych z wód podziemnych*. Ochrona Środowiska 2/26, 15-19, 2004
64. THURMAN E.M.: *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht: Nijhoff-Junk 1985

65. VOLK C.J., LECHEVALLIER M. W.: *Impacts of the reducing of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems*. Applied and Envir.Microbiology 11, 4957-4966, 1990
66. VREYSEN S., MAES A.: *Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly (hydroxo aluminum) intercalated bentonites*. Applied Clay Science 32, 190-196, 2006
67. WERSHAW R.L.: *Application of the Membrane Model to the Sorptive Interactions of humic Substances*. Environmental Health Perspectives 83, 191-203, 1989

## **PROBLEMS ASSOCIATED WITH HUMIC SUBSTANCES IN THE GROUNDWATER**

### *S u m m a r y*

*Humic substances are included in a group of most widespread organic compounds on the Earth. The paper includes review of literature concerning structure, the physico-chemical properties of humic substances and their impact on quality of groundwater and treatment. Coexistence of humic substances and iron in groundwater causes that a particular part of iron occurs in a form of ferro-organic compounds, whereas water has an increased colour intensity and turbidity. Successful purification of such water creates technological problems and is practically impossible to achieve by applying traditional groundwater treatment processes.*

Key words: humic substances, treatment of groundwaters