

JADWIGA KALETA

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Politechniki Rzeszowskiej
ul. Powstańców Warszawy 6, 36-959 Rzeszów
email: jkaleta@prz.edu.pl

NIEBEZPIECZNE ZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W ŚRODOWISKU WODNYM

W artykule dokonano charakterystyki substancji powierzchniowo czynnych, pestycydów, fenoli i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz przedstawiono źródła tych zanieczyszczeń w wodach naturalnych. Są nimi głównie ścieki bytowo gospodarcze i przemysłowe oraz wysypiska odpadów komunalnych. Przeanalizowano zawartość tych zanieczyszczeń w wybranych wodach powierzchniowych i podziemnych oraz w osadach rzecznych i morskich. Omówiono wpływ tych zanieczyszczeń na organizmy wodne i ludzi. Skutecznymi metodami usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody okazała się koagulacja i adsorpcja.

Słowa kluczowe: detergenty, pestycydy, fenole, WWA, adsorpcja, koagulacja

I. WSTĘP

W wodach naturalnych oprócz zanieczyszczeń mineralnych prawie zawsze występują substancje organiczne. Charakteryzuje je ogromna różnorodność. Mogą być pochodzenia naturalnego (np. związki humusowe, chlorofil, produkty przemiany materii organizmów żywych, związki pochodzące z rozkładu obumarłych organizmów) lub antropogenicznego (np. fenole, jedno i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje powierzchniowo-czynne, ftalany, pestycydy, barwniki organiczne, substancje ropopochodne, oleje i tłuszcze).

Źródłem zanieczyszczeń antropogenicznych są przede wszystkim nie oczyszczone ścieki, odcieki z wysypisk odpadów i hałd, nawozy i środki ochrony roślin oraz awarie rurociągów i zbiornikowców.

Całkowita zawartość substancji organicznych w wodach naturalnych może się zmieniać od ilości śladowych do kilkuset $\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$. Dzięki intensywnemu rozwojowi metod analitycznych (głównie metod chromatograficznych) liczba identyfikowanych składników wody stale wzrasta, a postępujący poziom zanieczyszczenia stwarza coraz większe trudności w ich oczyszczaniu.

Celem pracy była charakterystyka wybranych substancji organicznych występujących w wodach, wskazanie źródeł tych zanieczyszczeń, analiza ich zawartości w wodach naturalnych i osadach, przedstawienie wpływu przedmiotowych zanieczyszczeń na organizmy wodne i człowieka oraz przedstawienie procesów technologicznych pozwalających na obniżenie ich stężenia do wartości normatywnych.

* Pracę recenzował: prof. dr hab. inż. Marian Granops, SGGW Warszawa

II. SUBSTANCJE POWIERZCHNIOWO CZYNNE

Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych (SPC) zwane niekiedy detergentami lub tenzydami mają budowę asymetryczną. Składają się z dwóch części o skrajnie różnych właściwościach: niepolarniej (hydrofobowej) lub słabo polarnej (pochodzenia węglowodorowego) oraz silnie polarnej (jonotwórczej lub niejonotwórczej - hydrofilowej).

Według kryterium dysocjacji elektrolitycznej tenzydy dzieli się na jonowe (anionowe, kationowe i amfolityczne) oraz niejonowe.

Uwzględniając podatność na biodegradację SPC można podzielić na łatwo i trudno rozkładalne, czyli na detergenty „miękkie” i „twarde”. Detergenty miękkie ulegają degradacji biochemicznej, natomiast twarde z trudnością podlegają rozkładowi biochemicznemu i przez dłuższy czas pozostają w wodzie nie naruszone, powodując jej zanieczyszczenie [13].

Główne źródła SPC w wodach naturalnych to: ścieki bytowo gospodarcze, pralnictwo, gaśnice przeciwpożarowe, przemysł: włókienniczy, papierniczy, skórzanym, naftowy, metali nieżelaznych, gumowy.

Zawartość detergentów w ściekach miejskich waha się od kilku do kilkunastu $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. W ściekach dużych, uprzemysłowionych miast może dochodzić nawet do kilkudziesięciu $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. W ściekach oczyszczonych odprowadzanych do rzek z oczyszczalni miejskich SPC występują zazwyczaj w stężeniach od 1 do 6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [4].

Poważnym źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych przez SPC są wysypiska odpadów komunalnych. W wodach powierzchniowych zlokalizowanych w pobliżu wysypisk maksymalne stężenie detergentów sięgało 7,7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [10], a w wodach podziemnych w rejonie wysypisk odpadów koncentracja detergentów wynosiła 0,25 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [24].

SPC, jako związki dobrze rozpuszczalne w wodzie, mogą infiltrować do wód podziemnych. W studniach zlokalizowanych w pobliżu zanieczyszczonych rzek stężenia detergentów anionowych sięgały 0,29 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a suma SPC dochodziła do 1,47 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Wody podziemne ujmowane z obszarów nie zagrożonych zawierały SPC w śladowych ilościach od 0,006 do 0,007 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [7].

Obecność substancji powierzchniowo czynnych w rzekach w większych ilościach (1-3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) wpływa negatywnie na właściwości samooczyszczania się wód naturalnych oraz utrudnia procesy oczyszczania wody do picia [13].

Detergenty nie są obojętne dla fauny i flory wodnej. Ich toksyczny wpływ na biocenozę odbiorników może być bezpośredni oraz pośredni, polega na zwiększaniu rozpuszczalności wielu niebezpiecznych zanieczyszczeń takich jak np. pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz na ich kumulacji w organizmach żywych [21].

Wpływ detergentów na bakterie znajdujące się w wodzie zależy od ich rodzaju. Bardzo wrażliwe na detergenty są bakterie nitryfikujące. Negatywny wpływ na te bakterie można zauważyć przy śladowym stężeniu detergentów kationowych wynoszącym 0,01 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, wpływ detergentów anionowych uwidacznia się dopiero przy stężeniu ok. 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a detergenty niejonowe działają hamująco przy stężeniach powyżej 500 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [18].

Bakterie gram – dodatnie są bardziej wrażliwe na zanieczyszczenie SPC (wykazują objawy wrażliwości przy stężeniu 10-20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) niż gram – ujemne, które tolerują stężenia nawet rzędu kilku tysięcy gramów SPC na metr sześcienny wody. Wśród bakterii żyjących w wodach naturalnych są również takie, które wykorzystują SPC jako źródło węgla, powodując tym samym biodegradację części tych zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym.

Detergenty działają szkodliwie na glony już przy stężeniu $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Wyższe rośliny wodne nie wykazują widocznej wrażliwości na detergenty do stężenia $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nie bez znaczenia jest czas oddziaływania SPC na organizmy wodne, wraz z jego wydłużaniem potęguje się ich ujemny wpływ [30].

Dokładnie i jednoznaczne określenie wpływu SPC na organizmy wodne jest bardzo skomplikowane, ze względu na zróżnicowaną budowę tych związków oraz dużą liczbę gatunków organizmów wchodzących w skład biocenozy środowiska wodnego [28].

W badaniach nad rozkładem biochemicznym detergentów miękkich nie można pominąć także możliwości toksycznego działania na ryby i organizmy wodne produktów rozpadu, które mogą być bardziej szkodliwe od substancji nie rozkładających się biologicznie. Do najlepszych detergentów należą te, których właściwości stanowią „optymalny kompromis” między zdolnością piorącą, toksycznością w stosunku do ryb i innych organizmów wodnych i rozkładem biologicznym.

Nie ulegające rozkładowi detergenty w wodach naturalnych powodują również trudności przy uzdatnianiu wody i celów przemysłowych. Przy stężeniu detergentów wynoszącym $0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ może nastąpić pogorszenie właściwości organoleptycznych wody i skłonność do pienienia, co poważnie ogranicza przydatność takiej wody do zasilania kotłów parowych. Gdy natomiast stężenie niektórych detergentów dochodzi do ok. $5\text{--}12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, obserwuje się wzrost oporów na filtrze piaskowym oraz zakłócenia procesów koagulacji i sedymentacji [21].

W zasadzie nie stwierdzono, aby SPC występujące w wodzie w ilościach dziesiątych gramów w metrze sześciennym wykazywały szkodliwe działania na organizm ludzki, natomiast przy stężeniach stosunkowo dużych ich szkodliwy wpływ jest bardziej widoczny.

Negatywne oddziaływanie detergentów na człowieka może wystąpić wskutek spożywania wody lub podczas kąpieli. Ogólnie można stwierdzić, że tak jak w przypadku innych organizmów toksyczność detergentów zależy od ich rodzaju; najmniej toksyczne są związki niejonowe, najbardziej kationowe [18].

Detergenty ulegają biokumulacji w narządach wewnętrznych człowieka i zwierząt, zmieniając strukturę białka. Mogą powodować alergie i zmiany na skórze. Przeprowadzony test toksyczności na królikach pozwolił uszeregować SPC wg następującego układu:

kationowe>anionowe=amfoteryczne>niejonowe [9].

III. PESTYCYDY

Pestycydy są grupą związków chemicznych, które służą do zwalczania chorób roślin, usuwania i niszczenia chwastów, do zwalczania pasożytów u ludzi, zwierząt i roślin oraz do zaprawiania ziarna siewnego.

Szczególne znaczenie nabiera obecność pestycydów w środowisku wodnym, które jest pośrednikiem w migracji tych groźnych zanieczyszczeń w poszczególnych komponentach biosfery. Właściwościami pestycydów, które mogą mieć decydujący wpływ na środowisko wodne jest ich rozpuszczalność, trwałość oraz toksyczność.

Rozpuszczalność pestycydów zależy od ich struktury wewnętrznej. Są one na ogół słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo adsorbują się na zawiesinach i osadach dennych. Związki chloroorganiczne posiadają rozpuszczalność najmniejszą, rzędu $0,05\text{--}1,00 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, pochodne fosforoorganiczne są lepiej rozpuszczalne, od $2000\text{--}15\,000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [8].

Trwałość pestycydów w środowisku jest czynnikiem, który obecnie jest najczęściej brany pod uwagę przy ich stosowaniu. Najbardziej trwałe są pestycydy chloroorganiczne, dlatego są one sukcesywnie wycofywane z użycia [19].

Pestycydy występujące w wodach naturalnych mogą ulec rozkładowi chemicznemu, fotochemicznemu albo biochemicznemu. Podczas biochemicznego rozkładu pestycydów, który może zachodzić zarówno w warunkach aerobowych jak i anaerobowych istnieje niebezpieczeństwo powstawania produktów pośrednich, nieraz bardziej szkodliwych niż związek wyjściowy [26].

W środowisku wodnym może dojść do wtórnego zanieczyszczenia pestycydami w wyniku czynności życiowych organizmów wodnych (uciążliwe metabolity) oraz w procesie desorpcji z osadów dennych czy z zawiesin. Przyczyną groźnych skażeń środowiska pestycydami są powodzie oraz awarie w zakładach produkujących te związki.

Najwięcej pestycydów zawierają wody powierzchniowe i stężenia ich mają na całym świecie tendencję wzrostową. Zawartość pestycydów w tych wodach waha się od kilku do setek $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Największe ich ilości są stwierdzane w okresie spływu wód roztopowych lub powodziowych oraz podczas wykonywania zabiegów agrochemicznych. W ściekach stężenie zanieczyszczeń pestycydowych może dochodzić nawet do $500\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [3].

Średnie roczne stężenie sumy pestycydów w Wiśle (na poziomie Warszawy) w latach 1996-1999 zmieniało się od 0,0381 do 0,0800 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Znacznie wyższe wartości tych zanieczyszczeń zanotowano w Zalewie Zegrzyńskim. W latach 1992-2000 suma pestycydów kształtowała się następująco: wartość średnia – 0,348 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, wartość minimalna – 0,0024 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, wartość maksymalna – 2,142 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [31].

Do wód podziemnych pestycydy przenikają w znikomych ilościach, gdyż są zatrzymywane w poszczególnych warstwach gleby. Ciągłe obecny w środowisku chloroorganiczny pestycyd DDT pomimo wieloletniego zakazu jego stosowania był obecny w latach 1982-85 w wodach podziemnych pradoliny Odry w ilościach około 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [25].

Rolę adsorbentu pestycydów pełnią osady dennie, które w pewnych warunkach mogą stanowić wtórne źródła zanieczyszczenia wody chemicznymi środkami ochrony roślin.

Zawartość DDT w osadach dennych Zatoki Gdańskiej wahała się od 1,54 do 6,17 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., natomiast lindan obecny był w ilościach 0,73-3,93 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [23].

Szkodliwy wpływ pestycydów na organizmy wodne polega na zakłóceniu równowagi biologicznej przez toksyczne działania na biocenozę (szczególnie ryby i zooplankton), na zakłóceniu samooczyszczania się wód, pogorszeniu ich właściwości organoleptycznych oraz zwiększeniu zdolności wody do pienienia. Wiele pestycydów ma zdolność biokumulacji (biokoncentracji) w organizmach wodnych.

Niektóre pestycydy chloroorganiczne mogą występować w tkankach organizmów wodnych w stężeniach tysiąc razy większych niż w wodzie i poprzez zwielokrotnienie kumulacji w łańcuchach pokarmowych dostają się do organizmu człowieka [2].

Najbardziej szkodliwe dla organizmów wodnych są pestycydy chloroorganiczne, a wśród nich DDT. Śnięcie szczupaka wystąpiło przy stężeniu DDT wynoszącym 0,05 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, a pstrąga przy koncentracji 0,2 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [15].

IV. FENOLE

Fenole - połączenia pierścienia lub pierścieni aromatycznych z jedną lub wieloma grupami wodorotlenowymi należą do reagentów bardzo często stosowanych w przemyśle i dlatego stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie wodnego.

Do wód powierzchniowych odprowadzane są najczęściej fenol i krezole. Pozostałe fenole mają mniejsze zastosowanie gospodarcze i tylko sporadycznie mogą dostawać się do odbiorników. Źródłem antropogenicznym związków fenolowych są ścieki. W ściekach miejskich zawartość fenoli jest na ogół niewielka, natomiast znaczne ich ilości (do kilku

$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) występują w ściekach z koksowni, gazowni, zakładów zgazowywania paliw stałych, przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, barwników, środków ochrony roślin. Krezole stosowane są często do impregnacji drewna [1,5].

Obok pochodzenia antropogenicznego (ścieki) fenole i ich pochodne mogą powstawać w procesach rozkładu białka, związków humusowych i lignin, znajdują się w moczu zwierząt a także są syntetyzowane przez organizmy żywe. Znaczne ilości fenoli występują w żywicach naturalnych i ropy naftowej.

Źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych fenolami są również wysypiska odpadów komunalnych. W wodach podziemnych zlokalizowanych wokół wysypiska w Zielonej Górze maksymalne stężenia fenoli oscylowały wokół wartości $1,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [10]. Znacznie większe ilości fenolu, od 1,6 do $34,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, obecne były w wodzie podziemnej pobranej w odległości około 100 m od wysypiska Sianów [27].

W wodach powierzchniowych fenole występują w stężeniach od śladowych do wysokich, rzędu kilku $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w przypadku zanieczyszczeń przemysłowych. Zawartość fenoli w wodzie rzeki Wisły w latach 1966-1967 wahała się od wartości niewykrywalnych do $0,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [14].

Według badań przeprowadzonych w Polsce stężenie fenoli w ściekach deszczowych wahało się od 0,001 do $0,070 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, a wg danych amerykańskich zawierało się w przedziale 0,0 - $0,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [4]. Fenole w ilościach normalnie spotykanych w wodach naturalnych nie są szkodliwe dla zdrowia, jednakże w wodzie takiej podczas jej chlorowania mogą powstawać chlorofenole nadające jej apteczny smak i nieprzyjemny zapach [5].

Chlorofenole są wyczuwalne przez konsumentów wody zawierającej stężenia fenoli od 0,0005 do $0,0010 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [18]. Niektóre wielowodorotlenowe fenole, np. hydrochinon, pirokatechina, pirogalol powodują zabarwienie wody podczas chlorowania. Barwne produkty mogą powstawać także podczas biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych [8].

Fenole są substancjami toksycznymi, negatywnie oddziaływującymi na środowisko wodne. Przy stężeniach w wodzie ponad $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ są toksyczne dla fauny i flory wodnej. Dokładne badania wykazały, że zakres stężeń toksycznych 4-krezolu i fenolu dla pstrąga wynosi odpowiednio $4-5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ i $6-7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. W innych badaniach ustalono, że stężenie fenolu $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy czasie kontaktu 3h było letalne dla pstrąga tęczowego. Inne gatunki ryb są odporne na stężenia fenolu dochodzące do $17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, a krezolu do $15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [1, 4].

Fenole zawarte w ściekach mogą zakłócać procesy ich biologicznego oczyszczania. Stężenie fenolu w ściekach już powyżej $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ inhibituje biologiczne oczyszczanie [11].

Bardzo wrażliwe na fenole są procesy samooczyszczania zachodzące w rzekach. Szkodliwe stężenia związków fenolowych w tym przypadku wynoszą: dla fenolu – $5,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, dla 2-krezolu – $12,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, dla 3-krezolu – $11,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ i dla 4-krezolu $16,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ [18].

W wodach powierzchniowych fenole zostają zmineralizowane w ciągu 3-4 dni. Proces ten przebiega łatwiej i szybciej, gdy woda rzeczna zawiera inne zanieczyszczenia organiczne, a tym samym dostateczną pożywkę dla życia biologicznego. Proces ulega zahamowaniu przy temperaturze 10°C , a całkowicie ustaje poniżej temperatury 4°C . Stąd kłopoty ze związkami fenolu w ujmowanych wodach w okresie zimowym [12,16].

V. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA)

WWA nazywane również policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi posiadają co najmniej dwa pierścienie z dwoma atomami węgla wspólnymi dla obu pierścieni. Związki zawierające wiele pierścieni mają wielokrotną liczbę atomów węgla wspólnych dla dwóch lub trzech różnych pierścieni [17].

Ze względu na rakotwórcze działanie WWA podzielono na nieaktywne, słabo aktywne, średnio aktywne, silnie i bardzo silnie aktywne. W 1987 r. Międzynarodowa Organizacja Badania nad Rakiem (*International Agency for Research on Cancer IARC*) uznała węglowodory aromatyczne o ilości pierścieni powyżej 3 za rakotwórcze i mutagenne [22].

Policykliczne węglowodory aromatyczne są na ogół słabo rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność WWA zależy od ich struktury i na ogół maleje wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej. Substancje humusowe i związki powierzchniowo-czynne zwiększają ich rozpuszczalność kilkakrotnie. Często formą występowania WWA w wodzie są różnego rodzaju emulsje. WWA są zazwyczaj trwałe pod względem chemicznym. Wprowadzone do wody podlegają w pewnym stopniu fizycznym, chemicznym i biologicznym przemianom, prowadzącym do stopniowej, choć powolnej ich degradacji.

WWA sorbowane są z dużą wydajnością na zawiesinach i biosorbentach. W wyniku sorpcji ich stężenia w zawiesinach mogą osiągać wartość kilkudziesięciu miligramów na kilogram suchej masy zawiesin [5].

WWA obecne w środowisku mogą być pochodzenia naturalnego (ilości znikome) i antropogenicznego. Stwierdzono, że najgroźniejsze WWA powstają jako produkt przemiany materii bakterii, glonów i roślin wyższych, stąd też mówi się o naturalnym poziomie np. benzo(a)pirenu w świecie roślin. Ilości te wynoszą do 1 µg na 100 g s.m. Biosynteza WWA w wymienionych organizmach może zachodzić zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. Stwierdzono również powstawanie WWA w osadach dennych w warunkach anaerobowych [22].

WWA przedostają się do wód z pyłowymi zanieczyszczeniami z powietrza i gleby, z których wymywane są przez wody opadowe.

Najczęstszymi źródłami WWA zanieczyszczającymi wody powierzchniowe są ścieki zarówno komunalne jak i przemysłowe [20]. Stężenia WWA w ściekach miejskich (mieszanina ścieków bytowo gospodarczych i przemysłowych) zmieniają się w zależności od pogody. Suma WWA w ściekach miejskich podczas pogody bezdeszczowej wynosiła około 800 ng·dm⁻³, a w czasie ulewnego deszczu dochodziła do 87000 ng·dm⁻³ [25,32]. W ściekach bytowo gospodarczych (komunalnych) stężenie B(a)P wynosiło średnio 74 ng·dm⁻³, a fluorantenu 2416 ng·dm⁻³ [6].

Przeciętne stężenie sumy WWA w ściekach przemysłowych kształtuje się na poziomie 100 000 ng·dm⁻³ [6]. Bardzo groźne są różnego rodzaju awarie tankowców i zbiornikowców przewożących ropę naftową oraz przecieki rurociągów i zbiorników ropy i olejów pędnych. Do wody wodociągowej WWA mogą dostać się wskutek ich wymywania z bitumicznych powłok ochronnych stosowanych w przewodach wodociągowych. Przeciętne stężenia sumy WWA w wodach powierzchniowych wahają się od 50 do 1000 ng·dm⁻³ [6].

Stężenia WWA w wodach podziemnych są znacznie niższe niż w wodach powierzchniowych. Badania przeprowadzone w Niemczech i USA wykazały, że koncentracja B(a)P kształtowała się w granicach od 0,2 do 0,4 ng·dm⁻³, a sumy WWA od 8,3 do 200 ng·dm⁻³. Zawartość WWA w osadach dennych może być od 10³ do 10⁶ razy większa niż w wodzie [5].

WWA poza toksycznością bezpośrednią, mogą powodować tzw. toksyczność fotodynamiczną wobec organizmów wodnych. Polega ona na niszczącym działaniu tlenu reaktywnego, który powstaje podczas fotoutleniania WWA. WWA są kumulowane w organizmach zwierzęcych żyjących w wodzie, takich jak ryby i mięczaki. Związki te kumulują się szczególnie w tkance tłuszczowej. W mięsie ryb złowionych w rzekach

zanieczyszczonych ściekami pochodzącymi z rafinerii ropy stwierdzono obecność 3,4-benzopirenu [8].

WWA powodowały niekorzystne zmiany w strukturze DNA u badanych zwierząt [22]. Powodem niszczących zmian w organizmach są nie tylko same WWA, ale ich pochodne powstające w wyniku metabolizmu w organizmach ssaków. Metabolity te powodują mutację w komórkach somatycznych. Toksyczne oddziaływanie WWA na organizmy żywe może być również spowodowane bezpośrednim wiązaniem się tych związków z tłuszczem w komórkach i oddziaływanie na procesy komórkowe, w tym również enzymatyczne.

W przypadku WWA stwierdzono również istnienie synergizmu w ich działaniu biologicznym. Wykazano, że piren, sam nie będąc kancerogenny, wzmacnia bardzo intensywnie aktywność B(a)P [29].

VI. PODSUMOWANIE

Jakość wody używanej do picia zależy przede wszystkim od jej źródła. Nawet najnowocześniejsze technologie nie potrafią z silnie zanieczyszczonej wody „surowej” wytworzyć produktu wysokiej jakości. Należy więc dołożyć wszelkich starań aby nie dopuszczać do zanieczyszczenia wód naturalnych. Budowa systemów kanalizacyjnych z wysokoefektywnymi oczyszczalniami ścieków miejskich oraz dokładne oczyszczanie czy podczyszczanie ścieków przemysłowych to główne działania zmierzające do ograniczenia zanieczyszczeń wód naturalnych związkami organicznymi.

Wśród najbardziej uciążliwych związków organicznych występujących w środowisku wodnym wymienić należy między innymi: substancje powierzchniowo czynne, pestycydy, fenol i jego związki oraz WWA. Zanieczyszczenia te wpływają niekorzystnie na organizmy wodne, a w przypadku ujmowania wody do celów wodociagowych mają ujemny wpływ na zdrowie konsumentów. Niektóre z nich są prekursorami zanieczyszczeń wtórnych, powstających podczas uzdatniania wody.

W wodach powierzchniowych wykorzystywanych do celów wodociagowych zawartość zanieczyszczeń organicznych ma wpływ na przyporządkowanie wody do odpowiedniej kategorii jakości.

Graniczne wartości wybranych zanieczyszczeń organicznych w trzech kategoriach wód powierzchniowych (A1, A2, A3) według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r., w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U. Nr 204/2002, poz. 1728) pokazano poniżej:

Wskaźnik	Jednostka	Wartości graniczne wskaźników jakości wody					
		A1		A2		A3	
		zaleca- ne	dopusz- czalne	zaleca- ne	dopusz- czalne	zaleca- ne	dopusz- czalne
Substancje pow. czynne anionowe	mg·dm ⁻³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5
Substancje pow. czynne niejonowe	mg·dm ⁻³		0,5		1		2
Fenole (indeks fenolowy)	mg·dm ⁻³		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	mg·dm ⁻³		0,0002		0,0002		0,001
Pestycydy ogółem	mg·dm ⁻³		0,001		0,0025		0,005

Konieczność usuwania przedmiotowych związków z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest rzeczą bezdyskusyjną. O wadze problemu świadczy fakt, że zarówno w normatywach polskich jak i standardach Unii Europejskiej ich dopuszczalne stężenia w wodzie przeznaczonej do picia są bliskie zero. Dopuszczalne wartości analizowanych zanieczyszczeń w wodzie przeznaczonej do picia według normatywów krajowych, dyrektywy Unii Europejskiej (Dyrektywa 98/83/CE) oraz kryteriów zdrowotnych WHO, przedstawiono poniżej:

Wskaźnik, substancja	Jednostka	Polska	Unia Europejska	WHO
Pestycydy	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,10	0,1	-
Suma pestycydów	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,50	0,5	-
Substancje powierzchniowo-czynne (anionowe)	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	200	-	-
2, 4, 6 – trichlorofenol	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	200	-	-
Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,100	0,100	-

Pomimo wieloletnich badań, problem skutecznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody nie doczekał się kompleksowego rozwiązania.

Substancje organiczne występujące w wodach ujmowanych powinny być w znacznej części usuwane w pierwszych procesach układu jej oczyszczania. Dużą rolę w tym względzie przypisuje się właściwie prowadzonemu *procesowi koagulacji*.

Wysokoefektywne usuwanie substancji organicznych z wody osiąga się poprzez włączenie do ciągu technologicznego *procesu adsorpcji, procesu biosorpcji oraz procesów membranowych*.

W celu zwiększenia efektywności wymienionych wyżej procesów wprowadza się *chemiczne utlenianie* optymalizując rodzaj, dawkę i miejsce wprowadzania do układu technologicznego reagentów utleniających.

VII. LITERATURA

1. Alemzadeh I., Vossoughi F., Houshmandi M.: Phenol biodegradation by rotating biological contactor. *Biochemical Engineering Journal*. nr 11. s. 19-23. 2001.
2. Biziuk M.: Pestycydy, występowanie, oznaczania i unieszkodliwianie, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa. s. 28-37. 2001.
3. Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Clavo E.: Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res.* t. 34. nr 2. s. 366-377. 2000.
4. Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H.: Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne. Arkady. Warszawa. s. 58-70. 430-432. 1983.
5. Dojlido J. R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko. Białystok. s. 205- 278. 1995.
6. Dutkiewicz T., Lebek G., Masłowski J., Mielżyńska D., Ryborz S.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym*. PWN. Warszawa. 1988.

7. Galassis S., Guzzella L., Mingazzini M., Vigano L., Capri S., Sora S.: Toxicol and chemical characterization of organic micropollutants in rivier Po waters (Italy). *Wat.,Res.* nr 1. s. 19-27. 1992.
8. Gomółka E., Szaynok A.: *Chemia wody i powietrza*. Politechnika Wrocławska. Wrocław. s. 269-285. 1997.
9. Grant RL., Yao C., Gaboldon D., Acosta D.: Evaluation of surfactant cytotoxicity potential by primary cultures of ocular tissues: I. Characterization of rabbit corneal epithelial cells and initial injury and delayed toxicity studies. *Toxicology*. nr 76. s. 153-176. 1992.
10. Greinert H., Jędrzak A., Drab M.: Wpływ wysypiska odpadów komunalnych Zielonej Góry na wybrane elementy środowiska. *Arch. Ochr. Środow.* nr 3-4. s. 155-173. 1988.
11. Han S., Ferreira F.C., Livingston A.: Membrane aromatic recovery system (MARS) – a new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters. *Journal of Membrane Science*. nr 188. s. 219-233. 2001.
12. Hermanowicz W., Dojlido J. R., Dożańska W., Koziorowski B.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady.Warszawa. 1999.
13. Kaleta J.: Detergenty w środowisku wodnym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. Politechnika Częstochowska. Częstochowa. t. 8. nr 1. s. 99-115. 2005a.
14. Kaleta J.: Fenole w środowisku wodnym. *Ekologia i Technika*. t. XIII. nr 1. s. 3-11. 2005b.
15. Kaleta J.: Pestycydy w środowisku wodnym. *Z.N. PRz.* Rzeszów. z. 38. s. 23-37. 2004a.
16. Kaleta J.: Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *Canadian Journal of Civil Engineering*. 33. s. 546-551. 2006.
17. Kaleta J.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku wodnym, *Ekologia i Technika*. t. XIII. nr 3. s. 109-118. 2005c.
18. Koziorowski B.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wyd. Naukowo-Techniczne. Warszawa. s. 14-16. 76. 77. 82. 136. 144. 465. 1980.
19. Krzysztofik B., Krzechowska M., Chęciński J.: *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego*. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej. Warszawa. s. 160.162-164. 1994.
20. Kurbat E., Kucharski M., Lewandowski W.: *Wybrane węglowodory aromatyczne i ich pochodne w wodzie. Oznaczanie metodą HPLC*. Wyd. Politechniki Białostockiej. Białystok 1999.
21. Lewis M.A.: Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Wat. Res.*, nr 1. s. 101-113. 1991.
22. Nesnow S., Ross J.A., Stoner G.D., Mass M.J.: Mechanistic linkage between DNA adducts, mutations in oncogenes and tumorigenesis of carcinogenic environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in strain A/J mice. *Toxicology*. nr 105. s. 403-413. 1995.
23. Pazdro K.: Persistent Organic Pollutants in Sediments from the Gulf of Gdańsk, *Annual Set the Environment Protection*. Koszalin. t. 6. s. 63-76. 2004.
24. Przymus-Wicherkiewicz M., Górski J.: Migracja zanieczyszczeń w obrębie odkrytego sandrowego zbiornika wodonośnego. *Zesz. Nauk. AGH. Sozologia i Sozotechnika*. Kraków. nr 31. s. 209-214. 1991.
25. Roszak W.: *Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia*. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego. Wrocław. s. 45-68. 1991.
26. Różański L.: *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i w środowisku*. Agra-Enviro Lab.. Poznań. s. 22-45. 1998.

27. Szymański K.: Wpływ odcieków wysypiskowych na wody podziemne, Zesz. Nauk. AGH. Sozologia i Sozotechnika. Kraków. nr 31. s. 171-184. 1991.
28. Świdarska-Bróż M.: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wyd. Politechniki Wrocławskiej. Wrocław. 1993.
29. Vandermeulen J.H.: Toxicity and sublethal effects of petroleum hydrocarbons in freshwater biota. Proceedings of the Symposium of Oil Pollution in freshwater. Edmonton. Alberta. Canada. Bedford Institute of Pceanography. Canada. s. 267-283. 1988.
30. Verge C., Moreno A.: Effects of anionic surfactants on *Daphna Magna*. Tenside Surfactants Deterg. nr 37. s. 172-175. 2000.
31. Wąsowki J., Rypina A.: Jakość i ilość wody ujmowanej przez wodociągi warszawskie do produkcji wody pitnej. Mat. Konf. Vth International Scientific and Technical Conference „Water Supply and Water Quality”. Poznań-Gdańsk. t. I. s. 365-384. 2002.

DANGEROUS ORGANIC POLLUTANTS IN WATER ENVIRONMENT

Summary

The paper presents the characteristics of surfactants, pesticides, phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons occurring in natural waters. Sources of those impurities in natural waters, i.e. household and industrial wastewaters as well as municipal landfills and dumps, are presented. Contents of organic pollutions selected surface and ground waters as well as in river and sea sediments are analyzed. Described influence of these pollutants on water organisms and humans. Application of coagulation and adsorption process was very desirable methods removal of organic pollutants.

Key words: surfactants, pesticides, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, adsorption process, coagulation process