

BADANIA DOTYCZĄCE UŻYCIA DITLENKU CHLORU I OZONU
DO USUWANIA TOKSYN SINICOWYCH
W SYSTEMIE WODOCIĄGOWYM SULEJÓW – ŁÓDŹ

ANDRZEJ K.M. KABZIŃSKI¹, HELENA GRABOWSKA², JERZY CYRAN²,
RENATA JUSZCZAK¹, JÓZEF DZIEGIEĆ¹, ALICJA ZAWADZKA³,
DOMINIK SZCZUKOCKI¹, KONRAD SZCZYTOWSKI¹

¹ Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracownia Badań Środowiskowych i Biomedycznych, 90-136 Łódź, ul. Narutowicza 68

² Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi Sp. z o.o., Wydział Produkcji Wody – Sulejów, Kalinko koło Rzgowa, 90-133 Łódź, ul. Wierzbowa 52

³ Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, 90-924 Łódź, ul. Wólczńska 213

Keywords: cyanobacteria, cyanobacterial toxins, ozonation of water, water pretreatment.

EXPERIMENTS WITH APPLICATION OF CHLORINE DIOXIDE
AND OZONE FOR REMOVING CYANOBACTERIAL TOXINS
FROM SULEJÓW – ŁÓDŹ WATER PIPE SYSTEM

Cyanobacterials (*Cyanophyta*) belong to phytoplankton. In normal state concentration of cyanobacterial cells in water ranges between a few hundreds to a few thousands in 1 dm³ of water but while blooming may be increased even to one million in 1 dm³. At this time water has characteristic color, depending on dominated species. Also characteristic smell is the results of the presence of cyanobacterial and phytoplankton cells producing odour substances. The cyanobacterial blooms are very important hygienic problem for both human and animal health. While blooming they form foams and head coating on water surface. Also cyanobacterial toxins are huge problem. Cyanobacteria may produce acute toxins such as hepatotoxic peptides (microcystins, nodularins and cylindrospermopsin) and neurotoxic alkaloids (anatoxin-a, anatoxin-a(s), homoanatoxin and aphanotoxins). Cyanobacterial toxins are very dangerous substances which can intoxicate hepatocytes and the nervous system in humans and animals. In this situation it is very important to remove them effectively in water pretreatment processes. In the present paper have been presented for the first time in Poland data on removing cyanobacterial toxins from water in pretreatment process with application of chlorine dioxide and ozone on the example of Sulejów – Łódź water pipe system. In period 1998–2001 the effectiveness microcystin-LR removal ranged between 74–92% while for other izoforms they were between 45–94%.

STRESZCZENIE

Sinice (*Cyanophyta*), wchodzące w skład fitoplanktonu, należą do mikroorganizmów gramujemnych fotosyntezujących. W normalnym stanie wód ilość komórek sinicowych w 1 dm³ wody waha się od kilkuset do kilku tysięcy, podczas gdy w okresach intensywnego zakwitnięcia może dochodzić nawet do kilkuset tysięcy w 1 dm³ wody. Nadają one wtedy intensywne zabarwienie wodzie, której kolor zależy od dominujących gatunków. Obecność w dużych ilościach glonów oraz sinic może też nadawać wodzie charakterystyczny nieprzyjemny zapach, którego intensywność i charakter zależą od rodzaju glonów i sinic oraz od ich ilości w wodzie. Zakwitnięcia sinicowe są olbrzymim problemem natury higienicznej a także estetycznej, tworząc podczas inten-

sywnych zakwitów kożuchy oraz pianę na powierzchni zbiorników wodnych. Zagrożenie zdrowotne stanowią toksyny produkowane przez wiele gatunków sinic (anatoksyna, afanatoksyna, mikrocyстина, nodularina, akutificyna, scytocicyna czy też cyanobakteryna), o toksyczności ostrej mieszczącej się w średnim przedziale szkodliwości oraz posiadających właściwości kancerogenne. Toksyny sinicowe stanowią bardzo niebezpieczną grupę związków chemicznych działających na hepatocyty wątroby jak też na system nerwowy ludzi i zwierząt. Stąd bardzo istotne jest efektywne ich usuwanie w procesie uzdatniania wody. W artykule po raz pierwszy w Polsce przedstawiono dane dotyczące zastosowania ditlenku chloru oraz ozonu do uzdatniania wody w ciągu produkcyjno-przesyłowym Sulejów – Łódź. W okresie 1998–2001 efektywność usuwania mikrocystry-LR wahała się w przedziale 74–92%, podczas gdy dla innych izoform była w zakresie 45–94%.

WSTĘP

Pierwsze doniesienia na temat zatruc ludzi oraz zwierząt spożywających wodę skażoną zakwitami sinicowymi znane są od ponad 100 lat i pochodzą głównie z terenów Australii oraz Anglii [9, 16]. Pierwsze próby wydzielenia czynnika toksycznego podejmował już w latach 50. Ohlson. Jednak dopiero w 1965 roku Konst oznaczył jego strukturę chemiczną, stwierdzając, że ma on postać cyklicznego oligopeptydu o wysokiej trwałości chemicznej. Pojawia się też w tym czasie po raz pierwszy nazwa „mikrocyстина” [10]. Do analizy mikrocystry stosowane są głównie techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z użyciem różnego typu detektorów jak: HPLC-UV/VIS, HPLC-FAMBS, HPLC-LSIMS, HPLC-CL, HPLC-FL o granicach detekcji w zakresie 0,1–0,000001 µg [10, 11, 15]. Częstym etapem jest też wstępne zateżenie i oczyszczanie metodą ekstrakcji do fazy stałej (Solid-Phase Extraction – SPE) [10, 11, 15].

Skład fitoplanktonu tworzącego toksyczne zakwity wodne obejmuje przede wszystkim sinice (*Cyanobacteria*) a do głównych przedstawicieli zalicza się: *Microcystis*, *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Cylindrospermopsis*, *Oscillatoria*, *Nostoc* czy *Nodularia*. Najważniejszą toksyną odkrytą w latach 60. jest mikrocyстина charakteryzująca się znaczną zmiennością struktury chemicznej (Tab. 1). W chwili obecnej znanych jest ponad 70 izoform tej toksyny. Wykazuje ona działanie hepatotoksyczne oraz jest inhibitorem fosfataz proteinowych 1 i 2A, co powoduje, że jest promotorem nowotworów wątrobowych.

Tabela 1. Charakterystyka toksyczności ważniejszych izoform mikrocystry
The characterization of toxicity of the main isoforms of microcystins

Lp. No	Mikrocyстина Microcystin	MW [Da]	Toksyczność Toxicity LD ₅₀ [µg/kg]
1.	MCYST-LA	909	50
2.	MCYST-AR	952	250
3.	MCYST-YA	959	100
4.	MCYST-[Dha ⁷]LR	980	250
5.	MCYST-[D-Asp ³]LR	980	50
6.	MCYST-LR	994	50
7.	MCYST-LY	1001	90
8.	MCYST-YM	1018	60
9.	MCYST-[Dha ⁷]RR	1023	150
10.	MCYST-[D-Asp ³]RR	1023	250
11.	MCYST-FR	1028	250
12.	MCYST-RR	1037	600
13.	MCYST-YR	1044	70
14.	MCYST-WR	1067	150

A – (Ala) alanina, F – (Phe) fenyloalanina, L – (Leu) leucyna, M – (Met) metionina, W – (Trp) tryptofan, Y – (Tyr) tyrozyna, Dha – dehydroalanina, D-Asp – dehydroasparagina, R – (Arg) arginina, F – (Phe) fenyloalanina, W – (Trp) tryptofan

Ze względu na wysoką toksyczność ostrą oraz toksyczność z odległymi skutkami ekspozycji, bardzo istotnym jest efektywne usuwanie mikrocytyny z wody pitnej w procesie uzdatniania wód powierzchniowych. Ogólnie metody usuwania toksyn dzieli się na fizykochemiczne oraz chemiczne. Do pierwszej grupy zalicza się naświetlanie wody promieniami UV, o zróżnicowanej efektywności rozkładu [17, 41]. Dużo lepsze wyniki uzyskiwano w przypadku użycia metody fotokatalitycznej, z użyciem katalizatora w postaci TiO_2 [7, 36]. Chow [4] udowodnił też przydatność procesów membranowych do usuwania całych komórek *Microcystis* z uzdatnianej wody, z wydajnością nawet do 98%. Drugą grupę stanowią metody chemiczne oparte na chemicznych reakcjach pomiędzy różnego typu utleniaczami a cząsteczką mikrocytyny. Do tej grupy metod zalicza się rozkład przy użyciu chlorku żelaza $FeCl_3$, którego efektywność nie jest jednak zbyt wysoka [4, 40]. Dużo lepsze wyniki dawało użycie silnych utleniaczy takich jak chlor (w postaci chloraminy, podchlorynów lub ditlenku chloru) [3, 37, 42] oraz ozonu [18, 38, 39]. Wydajność reakcji, w zależności od stosowanych warunków eksperymentów wahała się w granicach 80–100% dla mikrocytyny i 30–100% dla żywych komórek sinicowych. Dawki stosowanego ozonu wynosiły 0,2–1,5 mg/dm^3 w przypadku usuwania toksyny oraz 1,0–3,7 mg/dm^3 dla komórek *Microcystis* [2, 8, 21].

W przedstawionych eksperymentach badano efektywność redukcji mikrocytyny w wodzie pobranej ze Zbiornika Sulejowskiego w okresie 1998–2001, w zależności od stosowanych warunków technicznych oraz parametrów jakości pobieranej wody powierzchniowej.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Uzdatnianie wody pitnej

Woda ze Zbiornika Sulejowskiego jest pobierana w Bronisławowie, z głębokości około 6 metrów poniżej lustra wody, w celu zabezpieczenia przed zanieczyszczeniami powierzchniowymi. W Bronisławowie woda jest także poddawana wstępnemu utlenianiu ditlenkiem chloru lub awaryjnie chlorem i przesyłana do stacji uzdatniania wody w Kalinku koło Łodzi. W stacji Kalinko proces uzdatniania wody obejmuje następujące etapy: (a) usuwanie produktów ubocznych utleniania, (b) wstępną alkalizację wapnem hydratyzowanym, (c) sorpcję na aktywnym węglu pylistym (tylko w przypadku wód silnie zanieczyszczonych), (d) koagulację w klarownikach z warstwą osadu zawieszonoego (stosowane są: siarczan glinu, krzemionka aktywna, węgiel aktywny i wapno), (e) alkalizację końcową mlekiem wapiennym i ługiem sodowym, (f) filtracją pospieszną na filtrach antracytowo-piaskowych i piaskowych, (g) utlenianie ozonem (tylko w przypadku wód silnie zanieczyszczonych) i wreszcie (h) dezynfekcję końcową ditlenkiem chloru i chlorem. W okresach specjalnego reżimu technologicznego (w czasie okresowego występowania silnie zanieczyszczonych wód powodziowych i zakwitów) stosowane są wszystkie dostępne etapy uzdatniania wody. Następnie woda jest przesyłana do zbiornika Łódź – Chojny skąd rozprowadzana jest do ujęć miejskich.

Pobór prób wody i materiały

Próbki wody pobierano ze Zbiornika Sulejowskiego (0,3–0,6 m poniżej lustra wody oraz około 6,0 m poniżej lustra wody), ze stacji uzdatniania wody w Kalinku koło Łodzi oraz ze zbiornika doprowadzającego wodę do miasta Łodzi na obszarze Chojen, w okre-

sie od maja do listopada, w latach 1998–2001. Wodę pobierano do czystych ciemnych butelek o objętości 2,0 dm³, zabezpieczając ją przez dodanie azydki sodowej NaN₃ o stężeniu 0,05% (w/v) i przetrzymywano w temperaturze 4°C.

W badaniach stosowano standardy mikrocystryny: MCYST-LR, MCYST-RR, MCYST-YR, MCYST-LA, MCYST-LF, MCYST-LW oraz MCYST-YA (Calbiochem, USA oraz Sigma, USA). Pozostałe standardy pochodziły z laboratorium Dr K. Sivonen (Helsinki, Finlandia) oraz K.I. Harady (Nagoya, Japonia). W badaniach wykorzystywano mikrokolumnienki do SPE (solid-phase extraction, ekstrakcja do fazy stałej) typu Backerbond C18, SAX, DEA, NH₂ i CN o zawartości wypełnienia 1000 mg (J.T. Baker, USA). W badaniach stosowano rozpuszczalniki o czystości do HPLC (J.T. Baker, USA oraz Merck, Niemcy). W eksperymentach używano sprzęt jednorazowego użytku, ze względu na wysoką toksyczność badanych toksyn [12–14].

Wstępne zateżenie i podczyszczanie prób

Próby wody (1000 cm³) były filtrowane w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych (filtr 0,47 μm, Schleider and Schnell, Niemcy) a następnie wstępnie zateżone metodą ekstrakcji do fazy stałej (solid-phase extraction – SPE, typ SPE-12G, J.T. Baker, USA). Kolumnienki do SPE kondycjonowano: izopropanolem (10,0 cm³), etanolem (10,0 cm³), metanolem (10,0 cm³) oraz wodą dejonizowaną (10,0 cm³). Po zateżeniu prób kolumnienki eluowano w kolejności: wodą dejonizowaną (10,0 cm³), metanolem (10,0 cm³), etanolem (10,0 cm³) oraz izopropanolem (10,0 cm³). Frakcje cięższych alkoholi kolekcjonowano i odparowywano w strumieniu inertnego gazu w temperaturze pokojowej. Frakcje ponownie rozpuszczano w wodzie dejonizowanej (Millipore, USA) i rozdzielano metodą SPE kolejno na kolumnienkach: NH₂ i CN oraz SAX i DEA. Po odparowaniu suchą pozostałość rozpuszczano w buforze do chromatografii HPLC [12–14].

Analiza chromatograficzna

Próbki wody po wstępnym zateżeniu i rozdzieleniu od matrycy organicznej oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconych fazach (RP-HPLC) (HP 1050 z detektorem typu UV/VIS, Hewlett-Packard, USA), porównując czasy retencji dla 4 różnych typów kolumn typu C18: Spherisorb 5S ODS2 (100 x 4 mm ID) i Spherisorb 5S ODS2 (250 x 4 mm ID, Hewlett-Packard, USA), Resolve C18 (300 x 3,9 mm ID, Waters, USA) a także Econosil C18 (250 x 4,6 mm ID, Alltech, USA) (Tab. 2 i 3), z pomiarem absorbancji w 240 nm. Stosowano pętlę nasytkową o objętości 20,0 mm³. Próbki rozdzielano metodą izokratyczną oraz gradientową stosując do elucji: acetonitryl, metanol, bufor octanowy oraz bufor amonowy, przy szybkości elucji 1,0 cm³/min. Analizę ilościową prowadzono z użyciem kolumny Spherisorb 5S ODS2 (250 x 4 mm ID) [12–14].

Inne metody analityczne

W celu kontroli jakości rozdziału wykonywano dodatkowo, dla niektórych prób analizę aminokwasową. Standardy i badane próbki toksyn hydrolizowano za pomocą kwasu solnego o stężeniu 6,0 mol/dm³ w temperaturze 110°C, przez okres 24 h, a otrzymane aminokwasy derywatyzowano izocjanianem fenylu, stosując do badań system HPLC PicoTag (Waters, USA). Kolumnę eluowano octanem sodu o stężeniu 0,15 mol/dm³ w gradiencie 0–60% (v/v) z acetonitrylem w czasie 15,0 min. w temperaturze 38°C. Stosowano detekcję typu UV/VIS z pomiarem absorbancji w 254 nm [1, 19].

Tabela 2. Charakterystyka kolumn typu C18 stosowanych w badaniach ilościowych i jakościowych mikrocyzyn
The characteristic of C18 HPLC columns used for quantitative and qualitative determination of microcystins

Lp. No	Kolumna do HPLC HPLC column	Wielkość cząstek Granula-tion [mm]	Wielkość porów Porosity [Å]	Pokrycie Coating [% C]	Powierz- chnia Surface [m ² /g]
1.	Spherisorb 5S ODS2 (100 x 4,0)	5	80	12	200
2.	Spherisorb 5S ODS2 (250 x 4,0)	5	80	12	200
3.	Resolve C18 (300 x 3,9)	5	90	10	200
4.	Econosil C18 (250 x 4,6)	5	60	15	450

Tabela 3. Czasy retencji dla różnego typu standardów mikrocyzyn rozdzielanych metodą RP-HPLC na kolumnach typu C18

Retention times for standards of microcystins, separated by RP-HPLC on C18 Type columns

Lp. No	Mikrocyzyna Microcystin	Średni czas retencji (t_R) [min.] Mean retention times (t_R) [min.]			
		Kolumna 1 Column 1	Kolumna 2 Column 2	Kolumna 3 Column 3	Kolumna 4 Column 4
1.	MCYST-LA	1,396	3,386	3,277	4,285
2.	MCYST-LR	1,652	4,074	3,109	8,432
3.	MCYST-[Dha ⁷]LR	1,630	3,989	4,068	8,617
4.	MCYST-[D-Asp ³]LR	1,633	3,953	3,705	8,821
5.	MCYST-RR	2,110	5,246	5,844	5,687
6.	MCYST-[Dha ⁷]RR	1,938	4,846	6,155	5,983
7.	MCYST-[D-Asp ³]RR	1,969	4,898	5,737	6,118
8.	MCYST-YR	2,543	6,142	3,515	7,315
9.	MCYST-YA	1,405	3,627	4,251	6,844
10.	MCYST-AR	2,053	5,232	6,256	10,387
11.	MCYST-LY	2,317	5,764	7,918	11,039
12.	MCYST-LF	2,785	7,215	8,658	12,725
13.	MCYST-LW	2,986	8,243	9,633	14,119

(1) Spherisorb 5S ODS2, 100 x 4,0 mm ID (Hewlett-Packard)

(2) Spherisorb 5S ODS2, 250 x 4,0 mm ID (Hewlett-Packard)

(3) Resolve C18, 300 x 3,9 mm ID (Waters)

(4) Econosil C18, 250 x 4,6 mm ID (Alltech)

Metale w próbach oznaczano metodą spektroskopii absorpcji atomowej (AAS), stosując spektrometr absorpcji atomowej SPECTRA 250 Plus (Varian, USA) z generatorem wodorków, przystawką ETC i nasadką ATC. Do oznaczeń stosowano gazy: acetylen do AAS, podtlenek azotu, argon chromatograficznie czysty, sprężone powietrze z butli filtrowane i osuszone. Do wszystkich oznaczeń używano odczynników o czystości cz.d.a lub testowane na zawartość metalu lub odczynniki specjalnie przeznaczone do analizy śladowej metodą AAS. Dla wzorców: Ni, Zn, Cd i Pb wykonywano krzywe wzorcowe w zakresie 0,0001–0,1 mg/dm³ oraz dalsze analizy pracując w programie: (a) suszenie

(30 s, 150°C), (b) zwęglanie (30 s, 600°C), (c) atomizacja próby (7,5 s, 2400°C), (d) wypalanie (3,0 s, 3100°C). Pozostałe metale, takie jak Ca, Mg, Cu czy Fe oznaczano spektrofotometrycznie według Polskich Norm [23–27].

Aniony biogenne takie jak: jony amonowe, azotany(III), azotany(V), fosforany, fosfor ogólny oraz ogólny węgiel organiczny (OWO, total organic carbon – TOC) oznaczano spektrofotometrycznie według Polskich Norm [28–33], a wartości pH i zawartości tlenu rozpuszczonego według norm polskich i europejskich [34, 35].

Badanie zawartości całkowitej biomasy sinic, fitoplanktonu oraz całkowitej biomasy planktonu (fitoplankton + zooplankton + sinice) wykonywano za pomocą mikroskopu odwróconego MOD-2 według Polskiej Normy PN-87/C-05551 [36–38]. Pobierane próby utrwalano płynem Lugola według modyfikacji Utermöhl. Pomiary prowadzono z objętości: 5, 10, 20 cm³ przy liczebności poniżej 10000/cm³ lub w objętości 2 cm³ przy liczebności powyżej 10000/cm³. Dokonywano pomiaru liczebności osobników poszczególnych gatunków, klasyfikując według ich wielkości (długość, szerokość, średnica, itp.). Następnie obliczano objętość, przyrównując komórki do podstawowych brył geometrycznych (kula, walec, elipsoida obrotowa, stożek, itp.). Całkowitą biomasę wyliczano ze wzoru: $B = 10^{-6} \times V \times N$; gdzie: B – biomasa fitoplanktonu [mg/dm³], V – objętość mikroorganizmów [μm^3] oraz N – liczebność mikroorganizmów [szt/cm³]. Umownie przyjmowano, zgodnie z normami, gęstość biomasy mikroorganizmów za równą 1,0 [g/cm³]. Procentowy udział masy poszczególnych grup (gatunków) mikroorganizmów był podstawą do określenia dominacji gatunkowej w próbce.

Analizę statystyczną wyników prowadzono stosując program Excel zawarty w pakiecie Office 2000 (Hewlett-Packard, Polska), Statgraphics – Version 3 (Manugistics Inc., USA) oraz programu Statistica (StatSoft, USA).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Typowy chromatogram standardów mikrocystyny oraz prób wody z Zalewu Sulejowskiego przedstawia rysunek 1, natomiast typowy chromatogram analizy aminokwasów dla standardu MCYST-LR i głównego składnika próby ze Zbiornika Sulejowskiego przedstawia rysunek 2. Efektywność redukcji stężenia MCYST-LR na poszczególnych etapach uzdatniania wody, w latach 1998–2001 zawiera tabela 4 i rysunek 3. Efektywność redukcji stężeń innych izoform mikrocystyny przedstawiono w tabeli 5. Badano także wpływ parametrów uzdatniania wody na efektywność redukcji zawartości MCYST-LR (Rys. 4) oraz parametrów chemicznych (Rys. 5 i 6), a także wpływ parametrów fizykochemicznych wody na efektywność redukcji zawartości MCYST-LR (Rys. 7). Zbadano też korelacje pomiędzy wspomnianymi parametrami a efektywnością redukcji zawartości MCYST-LR (Rys. 8–11). Wartości współczynników korelacji (r) i równania krzywych regresji ($y = ax + b$) pomiędzy wartością parametrów fizykochemicznych wody a efektywnością redukcji (R) MCYST-LR a ilością ClO₂ i O₃ przedstawiono w tabeli 6. Dane dotyczące wpływu biomasy i węgla ogólnego (OWO) oraz warunków uzdatniania wody powierzchniowej z Zalewu Sulejowskiego na efektywność utleniania ozonem przedstawiono w tabeli 7, a sam wpływ procesu uzdatniania na obecność i zażęzanie metali w wodzie podano w tabeli 8.

Tabela 4. Efektywność redukcji stężenia MCYST-LR na przykładzie wody pobieranej ze Zbiornika Sulejowskiego w okresie 1998–2001

The effectivity of reduction of MCYST-LR concentrations in water from Sulejów Artificial Lake in period 1998–2001

Lp. No	Próba Sample	Zawartość MCYST-LR Content of MCYST-LR						Całkowita redukcja MCYST-LR Total reduction of MCYST-LR
		Bronisławów (woda surowa) (surface water)		Kalinko (woda po ozonowaniu) (water after ozonation)		Łódź – Chojny (dopływ do miasta) (tap water)		
		[µg/dm ³]	[%]	[µg/dm ³]	[%]	[µg/dm ³]	[%]	[%]
1.	18–20.09.1998	0,06	100,0	x	x	0,01	16,7	83,3
2.	21–23.09.1998	0,05	100,0	x	x	n.w.	0	100,0
x.	Średnio (Mean)	x	x	x	x	x	x	91,6
3.	6–8.09.1999	0,05	100,0	n.w.	0	n.w.	0	100,0
4.	17–19.09.1999	0,11	100,0	0,29	263,6	<0,01	<9,1	>90,9
5.	20–22.09.1999	0,05	100,0	0,11	220,0	<0,01	<20,0	>80,0
x.	Średnio (Mean)	x	x	x	x	x	x	90,3
6.	20–22.09.2000	0,75	100,0	0,35	46,7	0,30	40,0	60,0
7.	11–13.10.2000	3,15	100,0	0,80	25,4	0,40	12,7	87,3
x.	Średnio (Mean)	x	x	x	x	x	x	73,6
8.	28–31.08.2001	1,69	100,0	0,23	13,6	0,18	10,6	89,3
9.	4–7.09.2001	1,23	100,0	0,13	10,6	0,07	5,7	94,3
10.	11–14.09.2001	2,26	100,0	0,44	19,5	0,26	11,5	88,5
11.	18–21.09.2001	0,61	100,0	0,09	14,7	0,05	8,2	91,8
12.	25–28.09.2001	1,41	100,0	0,26	18,4	0,17	12,1	87,9
13.	2–5.10.2001	1,45	100,0	0,11	7,6	0,06	4,1	95,8
14.	9–12.10.2001	1,21	100,0	0,16	13,2	0,11	9,1	90,9
15.	16–19.10.2001	1,28	100,0	0,16	12,5	0,07	5,5	94,5
16.	27–30.11.2001	0,55	100,0	0,11	20,0	0,09	16,4	83,6
x.	Średnio (Mean)	x	x	x	x	x	x	90,7

n.w. – nie wykryto MCYST-LR w badanej próbce wody, <0,01 µg/dm³ MCYST-LR jest obecna w próbce, lecz jej stężenie jest poniżej granicy detekcji ilościowej (MCYST-LR was not determined in sample, because concentration is lower than detection limit <0,01 µg/dm³),

x – wartość niemożliwa do obliczenia (brak danych) (value impossible to calculated).

Tabela 5. Przykładowe wartości redukcji stężeń innych izoform mikrocytyny zawartych w wodzie Zbiornika Sulejowskiego

The exemplar reduction of other isoforms of microcystins concentrations in water from Sulejów Artificial Lake

Lp. No	Próba Sample	Zawartość mikrocytyn [%] Content of microcystins [%]			Całkowita Redukcja (Total Reduction) [%]
		Bronisławów (woda surowa) (surface water)	Kalinko (woda po ozonowaniu) (water after ozonation)	Łódź – Chojny (dopływ do miasta) (tap water)	
1.	18–20.09.1998 MCYST-LA	100,0	x	49,6	50,4
2.	- „ - MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	x	53,2	46,8
3.	- „ - MCYST-LY	100,0	x	55,5	45,5
4.	21–23.09.1998 MCYST-LA	100,0	x	24,1	75,8
5.	- „ - MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	x	29,3	70,7
6.	- „ - MCYST-LY	100,0	x	26,4	73,6
7.	20–22.09.1999 MCYST-YR	100,0	252,0	8,6	91,4
8.	- “ - MCYST-YA	100,0	55,7	13,5	86,5
9.	- “ - MCYST-LA	100,0	58,7	12,1	87,9
10.	11–13.09.2000 MCYST-LA	100,0	46,7	11,7	88,3
11.	- „ - MCYST-YA	100,0	51,2	13,5	86,5
12.	20–22.09.2000 MCYST-LA	100,0	47,3	15,2	84,8
13.	- „ - MCYST-YA	100,0	49,1	9,9	90,1
14.	4–7.09.2001 MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	59,9	28,7	71,3
15.	11–14.09.2001 MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	39,9	5,7	94,3
16.	18–21.09.2001 MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	47,6	9,8	90,2
17.	25–28.09.2001 MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	69,3	32,6	67,4
18.	16–19.09.2001 MCYST-[Dha ⁷]LR	100,0	77,4	24,3	75,7

Tabela 6. Wartości współczynników korelacji (r) oraz krzywych regresji pomiędzy efektywnością redukcji stężenia MCYST-LR a wielkościami parametrów fizykochemicznymi ujmowanej wody jak też parametrów technologicznych procesu jej uzdatniania

The correlation coefficients and regression lines between effectivity of reduction of MCYST-LR concentrations and physicochemical parameters of water and between parameters of water pretreatment

Lp. No	Relacja Relation	(r)	Krzywa regresji ($y = ax + b$) Regression line ($y = ax + b$)
1.	temperatura (temperature)/(R)	+0,0150	$y = -0,3296x + 96,726$
2.	pH/(R)	+0,2147	$y = +2,3116x + 73,000$
3.	twardość (hardness)/(R)	-0,5713	$y = -0,3365x + 151,010$
4.	jony amonowe (ammonium ion)/(R)	-0,0872	$y = -2,1407x + 91,119$
5.	azotany(V) (nitrates(V))/(R)	-0,1270	$y = -0,9367x + 96,460$
6.	azotany(III) (nitrates(III))/(R)	+0,1336	$y = -29,2480x + 93,763$
7.	fosforany (phosphoranes)/(R)	+0,2834	$y = -0,5000x + 91,275$
8.	fosfor ogólny (total phosphorus)/(R)	-0,2949	$y = -13,2471x + 98,595$
9.	O ₂ rozpuszczony (O ₂ soluble)/(R)	-0,0537	$y = -0,7143x + 85,429$
10.	węgiel całkow. (total org. carbon)/(R)	-0,2889	$y = -0,4311x + 97,695$
11.	biomasa (biomass)/(R)	-0,0480	$y = -0,5578x + 93,196$
12.	Cu(II)/(R)	+0,2585	$y = -119,611x + 94,331$
13.	Zn(II)/(R)	+0,1492	$y = -7,3235x + 91,728$
14.	Fe(III)/(R)	+0,0636	$y = -0,2423x + 91,755$
15.	Ca(II)/(R)	+0,4584	$y = +0,4269x + 65,683$
16.	Mg(II)/(R)	-0,6898	$y = -1,9221x + 97,059$
17.	Ca(II) + Mg(II)/(R)	+0,1938	$y = +0,1286x + 83,447$
18.	Ni(II)/(R)	+0,0962	$y = -481,7210x + 91,914$
19.	Cd(II)/(R)	+0,2335	$y = +152,8603x + 89,714$
20.	Pb(II)/(R)	+0,4226	$y = +486,8401x + 90,001$
21.	ClO ₂ /(R)	+0,5910	$y = +7,1201x + 75,161$
22.	O ₃ /(R)	-0,0596	$y = +0,4549x + 90,431$

Tabela 8. Zmiany stężenia metali w wodzie na poszczególnych etapach jej uzdatniania dla systemu produkcyjno-przemysłowego Sulejów – Łódź

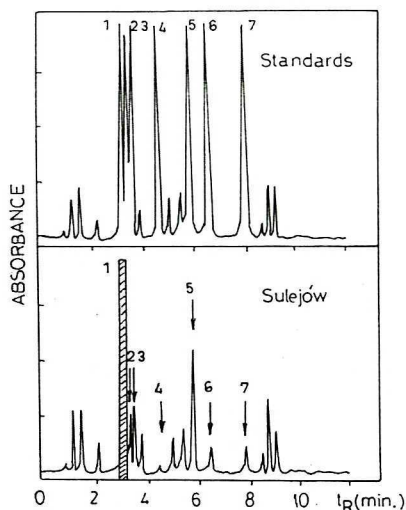
The changes of metals concentrations in water while pretreatment process for Sulejów – Łódź water pretreatment system

Lp. No	Jon metalu Metal ions	Średnia zawartość metali [mg/dm ³] Mean content of metals [mg/dm ³]		
		Bronisławów (woda surowa) (surface water)	Kalinko (woda po ozonowaniu) (water after ozonation)	Łódź – Chojny (doprowadzenie do miasta) (tap water)
1.	Cu(II)	0,017–0,032 0,023 +/- 0,005	0,021–0,032 0,024 +/- 0,031	0,017–0,031 0,023 +/- 0,004
2.	Zn(II)	0,0024–0,0564 0,0163 +/- 0,0158	0,0067–0,0695 0,0298 +/- 0,0243	0,0037–0,1730 0,0436 +/- 0,0627
3.	Fe(III)	0,1715–2,3504 0,8747 +/- 0,7474	0,1553–0,9020 0,4284 +/- 0,2909	0,1390–0,9276 0,4985 +/- 0,3183
4.	Ca(II)	40,4808–67,7352 57,5148 +/- 7,2541	62,1240–80,7612 72,2692 +/- 6,3117	65,5308–81,5628 72,7452 +/- 5,4798
5.	Mg(II)	0,7296–4,8640 3,0052 +/- 1,3196	1,8240–6,0880 3,5731 +/- 1,6727	0,4864–4,8640 2,4168 +/- 1,6879
6.	Ni(II)	0,0001–0,0031 0,0007 +/- 0,0010	0,0001–0,0024 0,0014 +/- 0,0009	0,0001–0,0062 0,0020 +/- 0,0025
7.	Cd(II)	0,0001–0,0008 0,0002 +/- 0,0002	0,0001–0,0003 0,0002 +/- 0,0001	0,0001–0,0009 0,0004 +/- 0,0003
8.	Pb(II)	0,0002–0,0106 0,0030 +/- 0,0034	0,0005–0,0087 0,0028 +/- 0,0027	0,0006–0,0084 0,0029 +/- 0,0032

Normy według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 4.09.2000 r. Dz. U. Nr. 82, poz. 937: Cd 0,003 mg/dm³; Pb 0,01 mg/dm³; Ni 0,02 mg/dm³; Mg 50 mg/dm³; Cu 1 mg/dm³; Fe 0,2 mg/dm³; Zn 3 mg/dm³ (Polish Norms edited by Ministry of Health from 4.09.2000 r. Dz. U. Nr. 82, poz. 937 about concentrations of metals in drinking water: Cd 0,003 mg/dm³; Pb 0,01 mg/dm³; Ni 0,02 mg/dm³; Mg 50 mg/dm³; Cu 1 mg/dm³; Fe 0,2 mg/dm³; Zn 3 mg/dm³).

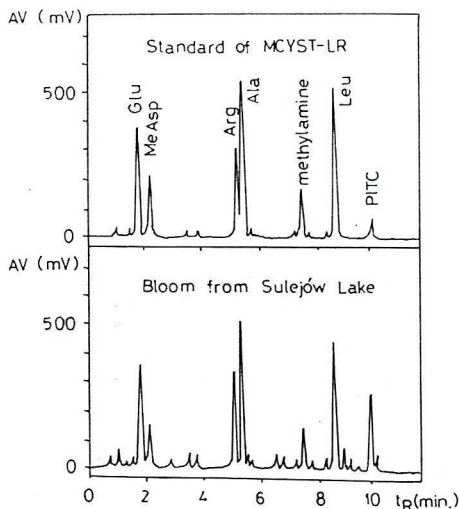
Tabela 7. Wpływ biomasy oraz zawartości węgla organicznego na efektywność utleniania MCYST-LR w wodzie ujmowanej ze Zbiornika Sulejowskiego w sezonie 2001
The influence of biomass and total organic carbons on effectivity of ozonation of MCYST-LR in water from Sulejów Artificial Lake in season 2001

Lp. No	Data Data	Zawartość MCYST-LR Content of MCYST-LR [µg/dm ³]	Wydajność redukcji MCYST-LR Reduction effectivity of MCYST-LR [%]	Biomasa sinic Cyanobacterial biomass [mg/dm ³]	Całkowita biomasa Total biomass [mg/dm ³]	Ogólny węgiel organiczny (OWO) Total organic carbon (TOC) [mg/dm ³]	Dawka ozonu Ozone doses [mg/dm ³]	Zawartość ozonu resztko-wego Remainder ozone concentration [mg/dm ³]	Dawka ClO ₂ ClO ₂ Doses [mg/dm ³]	Wartość pH wody pH of Water
1.	28.08.2001	1,69	89,3	1,009	7,235	16,82	4,0	0,05	2,5	8,00
2.	4.09.2001	1,23	94,3	0,822	3,588	11,84	1,5	0,03	2,5	8,10
3.	11.09.2001	2,26	88,5	0,754	2,226	15,69	1,57	0,02	2,0	8,15
4.	18.09.2001	0,61	91,8	0,328	3,015	15,80	2,0	0,03	2,0	8,20
5.	25.09.2001	1,41	87,9	0,321	2,349	11,51	3,0	0,10	2,0	8,00
6.	2.10.2001	1,45	95,8	0,012	1,415	14,28	4,0	0,10	2,5	8,10
7.	9.10.2001	1,21	90,9	0	1,828	14,44	1,72	0,02	2,5	7,95
8.	16.10.2001	1,28	94,5	0	0,874	12,29	3,22	0,10	2,5	7,95
9.	27.11.2001	0,55	83,6	0	0,741	7,72	2,2	0,11	1,0	8,10



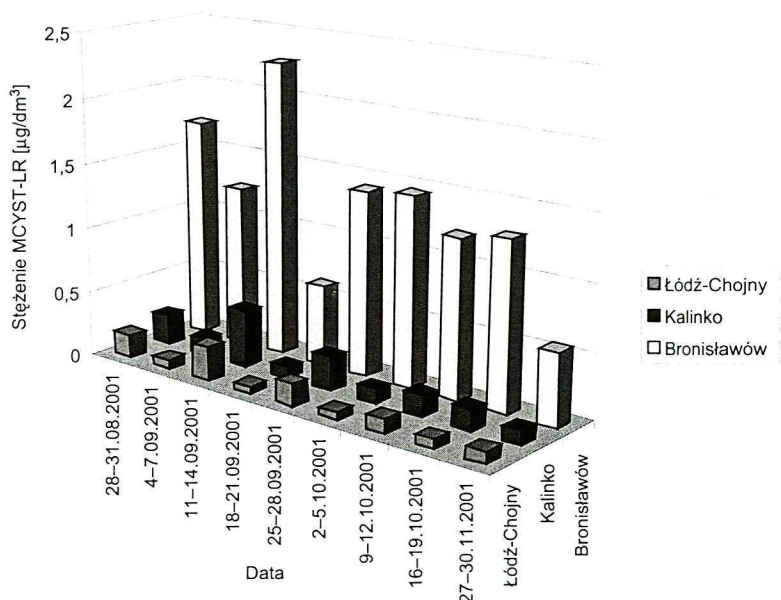
Rys. 1. (a) Chromatogram mieszaniny standardów: (1) MCYST-LR, (2) MCYST-LA, (3) MCYST-YR, (4) MCYST-YA, (5) MCYST-RR, (6) MCYST-AR i (7) MCYST-LY (kolumna Resolve C18 firmy Waters – USA, 300 x 3,9 mm ID, przepływ 1,0 cm³/min., pomiar absorbancji w 240 nm, pętla nastrzykowa 20,0 mm³); (b) chromatogram ekstraktów wody pochodzących z Zalewu Sulejowskiego (warunki rozdzielania jak w pkt. a)

(a) Chromatogram of standards mixture: (1) MCYST-LR, (2) MCYST-LA, (3) MCYST-YR, (4) MCYST-YA, (5) MCYST-RR, (6) MCYST-AR i (7) MCYST-LY (column Resolve C18 from Waters – USA, 300 x 3,9 mm ID, flow rate 1,0 cm³/min., absorption at 240 nm, injection loop 20,0 mm³); (b) chromatogram of water extracts from Sulejów Artificial Lake (conditions of separation as in part a)



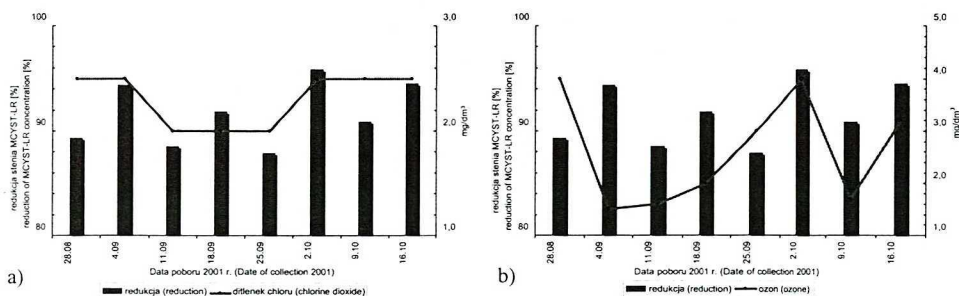
Rys. 2. Analiza aminokwasów metodą HPLC systemem PicoTag firmy Waters – USA, (system PicoTag, kolumna C18 150 x 3,9 mm ID, temperatura 38°C, detekcja w 254 nm), (a) analiza standardu MCYST-LR, (b) analiza głównego składnika ekstraktu z Zalewu Sulejowskiego)

Amino acids analysis by HPLC method on PicoTag system from Waters – USA, (PicoTag system, column C18 type 150 x 3,9 mm ID, temperature 38°C, detection at 254 nm), (a) analysis of MCYST-LR standard, (b) analysis of main component of water extract from Sulejów Artificial Lake)

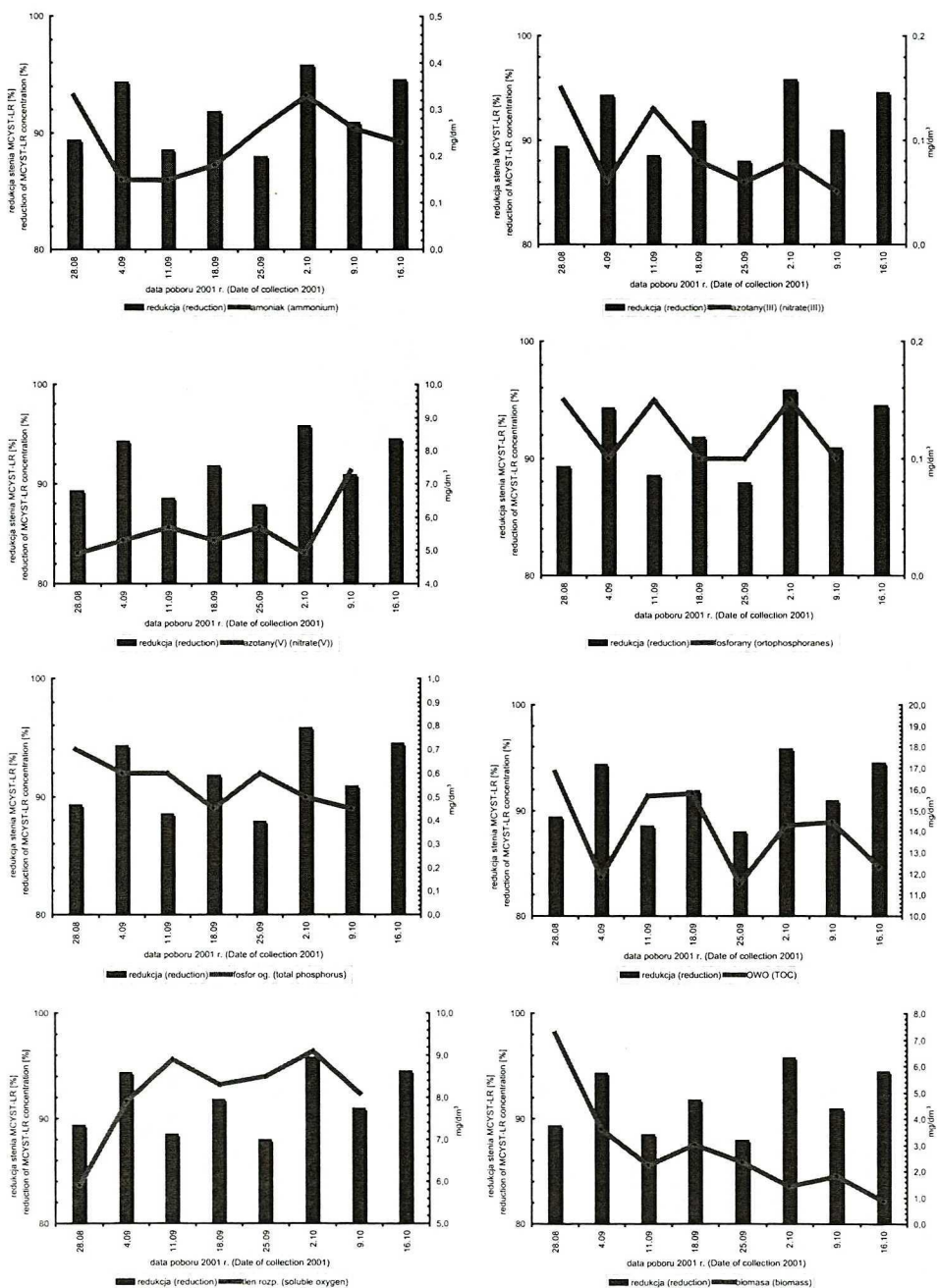


Rys. 3. Wydajności redukcji zawartości MCYST-LR na poszczególnych etapach uzdatniania wody: (1) woda powierzchniowa z ujęcia w Bronisławowie, (2) woda po ozonowaniu na stacji uzdatniania wody w Kalinko, (3) woda uzdatniona z dopływu do miasta na obszarze Łódź – Chojny

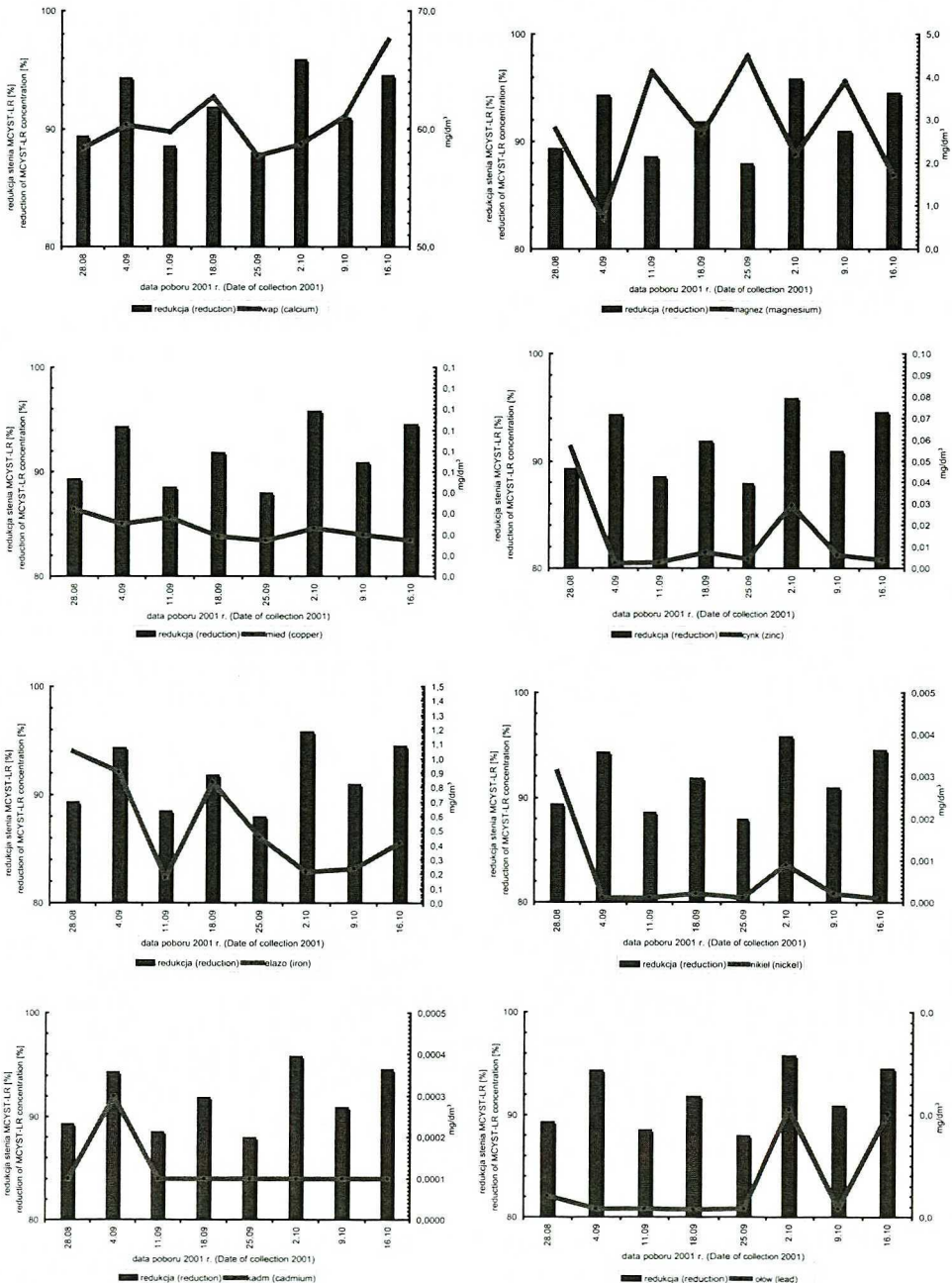
Yields of reduction of MCYST-LR concentration of steps of water pretreatment: (1) surface water from Bronisławów, (2) water after ozonation on Kalinko pretreatment station, (3) tap water from Łódź – Chojny pumping station



Rys. 4. Badanie wpływu zawartości (a) ClO₂ oraz (b) O₃ podawanych w celu uzdatniania wody w systemie produkcyjno-przesyłowym Sulejów – Łódź a efektywnością redukcji MCYST-LR
 Determination of influence of content: (a) ClO₂ and (b) O₃ added to surface water for disinfections and water conditioning in transporting and pretreatment system Sulejów – Łódź and yield of MCYST-LR concentration reduction

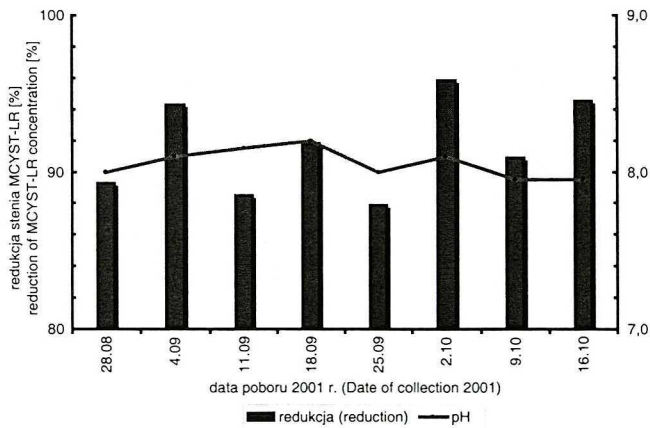
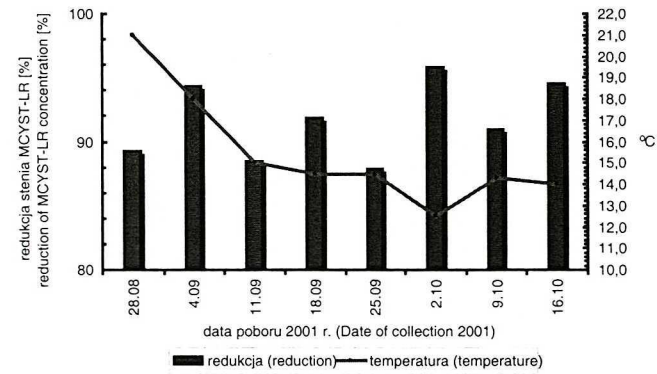


Rys. 5. Badanie wpływu parametrów chemicznych ujmowanej wody na efektywność redukcji stężenia MCYST-LR: (a) jony amonowe, (b) azotany(III), (c) azotany(V), (d) fosforany, (e) fosfor ogólny, (f) ogólny węgiel organiczny (OWO), (g) zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, (h) zawartość biomasy planktonu w wodzie ujmowanej. Determination of influence of surface water chemical parameters for yield of reduction of MCYST-LR concentration: (a) ammonium ions, (b) nitrate(III) ions, (c) nitrate(V) ions, (d) phosphates ions, (e) total phosphorus, (f) total organic carbon –TOC, (g) insoluble oxygen, (h) biomass of plankton in water

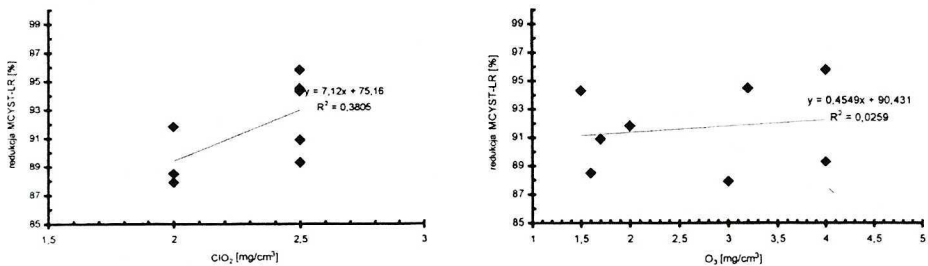


Rys. 6. Badanie wpływu zawartości metali w wodzie ujmowanej na efektywność redukcji stężenia MCYST-LR: (a) Ca(II), (b) Mg(II), (c) Cu(II), (d) Zn(II), (e) Fe(II), (f) Ni(II), (g) Cd(II) i (h) Pb(II).

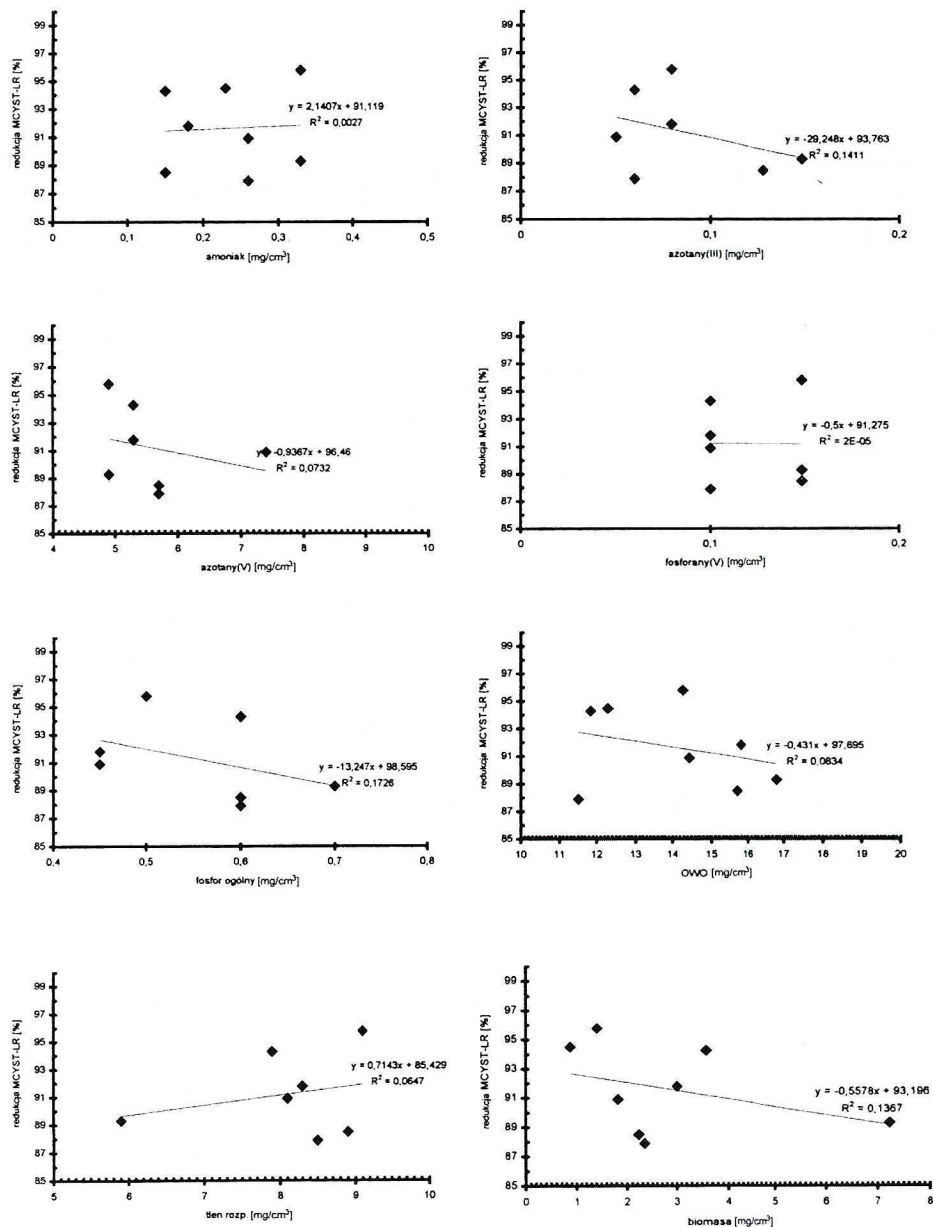
Determination of influence of surface water chemical parameters for yield of reduction of MCYST-LR concentration: (a) Ca(II), (b) Mg(II), (c) Cu(II), (d) Zn(II), (e) Fe(II), (f) Ni(II), (g) Cd(II) i (h) Pb(II).



Rys. 7. Badanie wpływu (a) temperatury wody i (b) wartości pH na efektywność redukcji stężenia MCYST-LR
Determination of influence of: (a) water temperature and (b) pH of water for yield of reduction of MCYST-LR concentration

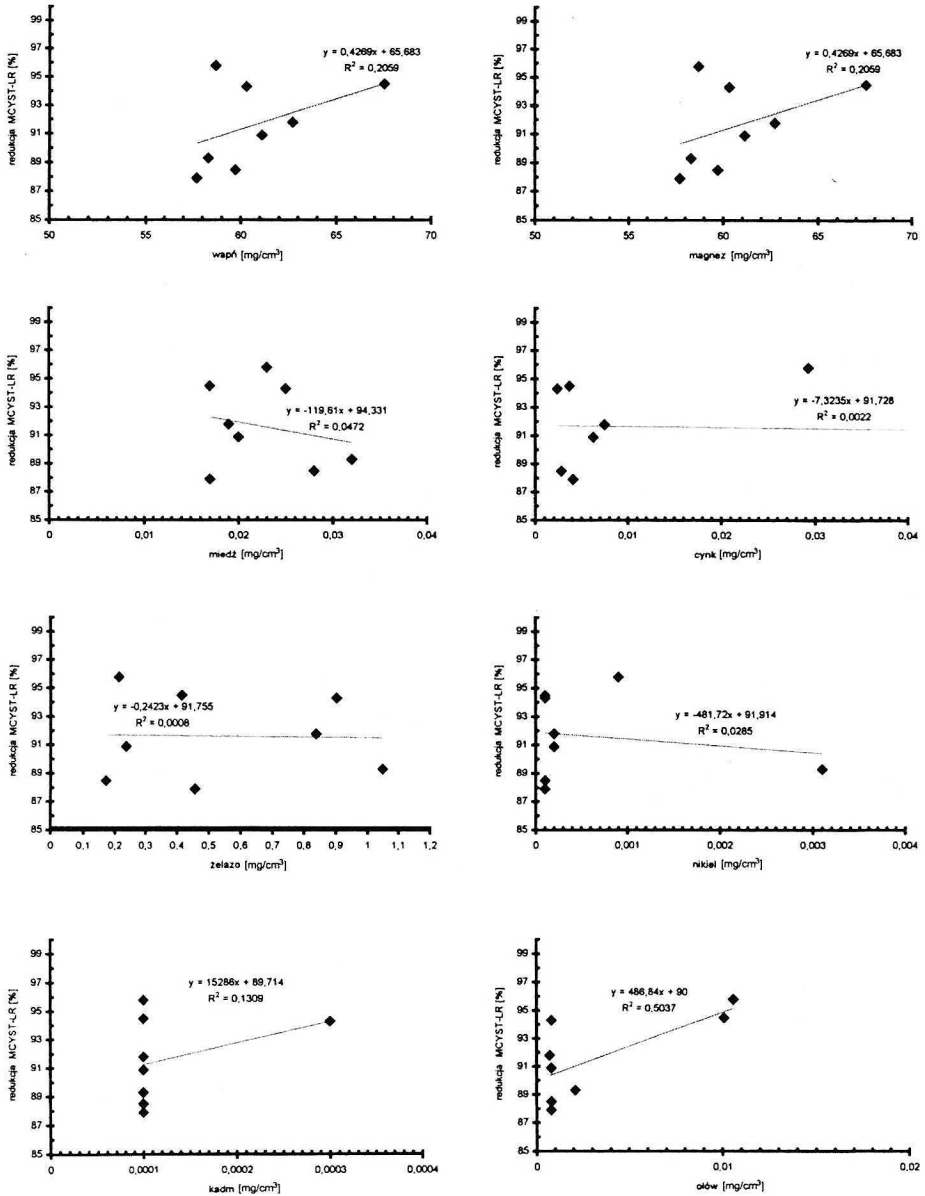


Rys. 8. Badanie korelacji pomiędzy ilością dodawanego: (a) ClO_2 oraz (b) O_3 w celu uzdatnienia wody w systemie produkcyjno-przesyłowym Sulejów – Łódź a efektywnością redukcji stężenia MCYST-LR
Determination of influence of added: (a) ClO_2 and (b) O_3 for water pretreatment in Sulejów – Łódź water system and yields of reduction of MCYST-LR concentration

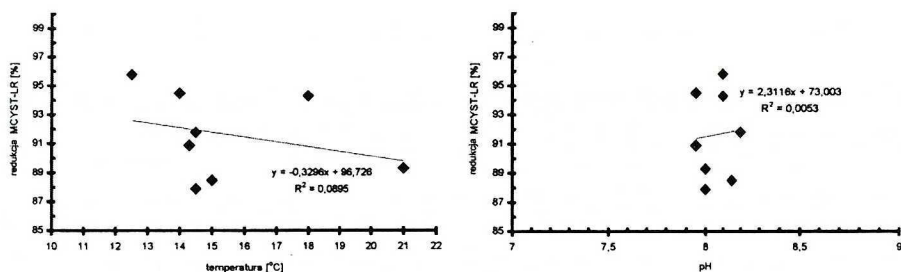


Rys. 9. Badanie korelacji pomiędzy wartościami parametrów chemicznych ujmowanej wody a efektywnością redukcji MCYST-LR: (a) jony amonowe, (b) azotany(III), (c) azotany(V), (d) fosforany, (e) fosfor ogólny, (f) ogólny węgiel organiczny (OWO), (g) zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, (h) zawartość biomasy planktonu w wodzie ujmowanej

Determination of correlation between surface water chemical parameters and yield of reduction of MCYST-LR concentration: (a) ammonium ions, (b) nitrate(III) ions, (c) nitrate(V) ions, (d) phosphates ions, (e) total phosphorus, (f) total organic carbon – TOC, (g) insoluble oxygen, (h) biomass of plankton in water



Rys. 10. Badanie korelacji pomiędzy zawartością metali w wodzie ujmowanej a efektywnością redukcji MCYST-LR: (a) Ca(II), (b) Mg(II), (c) Cu(II), (d) Zn(II), (e) Fe(II), (f) Ni(II), (g) Cd(II) oraz (h) Pb(II)
 Determination of correlation between concentrations of metals ions in surface water and yield of reduction of MCYST-LR concentration: (a) Ca(II), (b) Mg(II), (c) Cu(II), (d) Zn(II), (e) Fe(II), (f) Ni(II), (g) Cd(II) oraz (h) Pb(II)



Rys. 11. Badanie korelacji pomiędzy (a) temperaturą wody i (b) wartością pH a efektywnością redukcji MCYST-LR

Determination of correlation between (a) temperature and (b) pH of water and yield of reduction of MCYST-LR concentration

W badanym okresie efektywność redukcji zawartości MCYST-LR wahała się w granicach 60,0–95,8% (Tab. 4, Rys. 3), przy czym stężenie MCYST-LR w wodzie ujmowanej wahało się w zakresie 0,05–3,15 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Co prawda w okresach niskich stężeń MCYST-LR uzyskiwano efektywność nawet 100%, lecz wynikało to prawdopodobnie z faktu, że stężenia toksyny w wodzie uzdatnionej były bliskie granicy detekcji stosowanej metody analitycznej (0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) i uzyskane wyniki były już obarczone dużym błędem analitycznym. W 2001 roku, kiedy wykonano kilka eksperymentów dotyczących usuwania MCYST-LR z wody w procesie jej uzdatniania, efektywność redukcji wahała się w zakresie 83,6–95,8% (Tab. 4, Rys. 3 i 4) przy wielkości dawek stosowanego ClO_2 , jako wstępnego utleniacza, w granicach 1,0–2,5 mg/dm^3 oraz 1,5–4,0 mg/dm^3 ozonu w dodatkowym etapie utleniania wody. W praktyce średnie wartości eliminacji MCYST-LR w kolejnych latach wynosiły odpowiednio: 1998 – 91,6%, 1999 – 90,0%, 2000 – 73,6% i 2001 – 81,6%. Średnie wartości redukcji stężeń dla pozostałych izoform mikrocytyny kształtowały się odpowiednio: 1998 – 60,5%, 1999 – 88,6%, 2000 – 87,4% oraz w 2001 – 79,8% (Tab. 5). Najlepiej udokumentowane dane dla 2001 roku pokazują, że wydajności redukcji wszystkich izoform są do siebie zbliżone, przyjmując pewną granicę błędu przy szacowaniu stężeń niektórych innych izoform mikrocytyny (Tab. 4 i 5). Uzyskane wyniki w praktyce technologicznej są zbliżone lub nawet lepsze niż wskazują dane literaturowe. Według danych literaturowych użycie chloru w ilości powyżej 1,0 mg/dm^3 usuwało aż 95% MCYST-LR, podczas gdy efektywność chloraminy była w granicach 40–80% [40, 42]. Z obserwacji wynikało również, że dolną dawką dla efektywnego działania chloru było stężenie 0,5 mg/dm^3 [40, 42]. Również nie sprawdziły się jako odczynniki chlorujące podchloryn sodu oraz wapnia, gdyż ich skuteczność spadała w miarę wzrostu ich stężeń, co wynikało prawdopodobnie z problemów z utrzymaniem wartości pH środowiska reakcji [22, 45]. Stosowanie ditlenku chloru do usuwania mikrocytyny nie było do tej pory opisywane w światowej literaturze, choć mechanizm jego oddziaływania może być podobny do tego, jaki ma miejsce w przypadku chloru [45]. Uzyskane wartości współczynników korelacji pomiędzy parametrami

procesu uzdatniania oraz parametrami fizykochemicznymi samej wody (Tab. 6 i 7 oraz Rys. 8–11) stanowią unikalne dane dotyczące wpływu różnego typu parametrów na efektywność uzdatniania wody.

Wstępne badania wykazały, że dawką skuteczną ozonu jest stężenie 1,0–1,5 mg/dm³ [6, 15, 20, 41, 45]. Co prawda późniejsze badania potwierdziły skuteczność O₃ w zakresie 0,2–1,5 mg/dm³, dla przedziału stężeń 10–500 µg MCYST-LR/dm³, przy efektywności redukcji zawartości w granicach 50–100%, to jednak odnosiły się one do warunków laboratoryjnych i półtechnicznych, gdzie używano liofilizaty komórek sinicowych i czyste roztwory wzorców MCYST-LR [5, 20, 21, 41]. Stosowany w badaniach zakres stężeń 1,5–4,0 mg O₃/dm³ odnosił się do warunków rzeczywistych w skali technicznej, w których obok MCYST woda zawierała także inne liczne zanieczyszczenia organiczne zużywające ozon. Stężenia ozonu były dobierane w taki sposób, aby wystarczył on na całkowite utlenienie wszystkich organicznych zanieczyszczeń i aby stężenie ozonu resztkowego w wodzie uzdatnionej wahało się około 0,1 mg/dm³. Stosowany czas kontaktu ozonu z wodą był dłuższy niż podają to dane literaturowe i wynosił on, w zależności od wielkości poboru wody i przepływu, około 25–40 minut. W takich warunkach ozonowania z uzyskanych danych doświadczalnych wynikało, że średnia efektywna redukcja stężenia MCYST-LR wynosiła 73,6–91,6% a innych izoform MCYST mieściła się w zakresie 60,5–88,6% (Tab. 4 i 5). Co prawda brak jest danych literaturowych dotyczących efektywności redukcji zawartości innych izoform mikrocystyny w wodzie podczas jej uzdatniania, to jednak otrzymane wyniki są bardzo zbliżone do danych uzyskanych dla MCYST-LR i popartych danymi literaturowymi.

W prowadzonych, po raz pierwszy w kraju, badaniach starano się też określić wpływ różnych czynników fizykochemicznych ujmowanej wody (temperatura wody, pH, zawartość azotu, fosforu, węgla organicznego, twardości oraz zawartości kilku metali w tym również żelaza), jak również samych parametrów uzdatniania (ilości stosowanego ClO₂ oraz O₃), na efektywność redukcji zawartości toksyn. Spośród badanych metali istotniejszy wpływ, pozytywny lub negatywny, na efektywność redukcji wykazywał tylko wapń ($r = +0,4584$), magnez ($r = -0,6898$) oraz ołów ($r = +0,4226$) (Tab. 6, Rys. 6 i 10). Nie obserwowano za to niestety wpływu żelaza ($r = +0,0636$), co sugerowały niektóre publikacje. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że żelazo jest usuwane z wody w procesie jej wstępnego uzdatniania oraz ozonowania, w których przechodzi w dość łatwo strącalny jon żelaza(III) (Tab. 8). Dodatkowym czynnikiem wspomagającym ten proces jest pH wody około 8,0. W przypadku badanych anionów żaden nie miał decydującego wpływu na efektywność uzdatniania wody powierzchniowej w procesie redukcji stężenia MCYST-LR ($r < |0,3|$) (Tab. 6, Rys. 5 i 9). Podobnie nie zaobserwowano także wpływu warunków fizycznych ujmowanej wody (Tab. 6, Rys. 7 i 11). Znaczący wpływ miała za to ilość stosowanego w procesie wstępnego utleniania wody ClO₂ ($r = +0,5910$). Nie obserwowano niestety jednak takiej korelacji w przypadku ilości stosowanego ozonu ($r = -0,0596$) oraz zawartości w wodzie całkowitego ogólnego węgla organicznego (OWO) ($r = -0,2889$) (Tab. 6 i 7, Rys. 4 i 8). W przypadku ditlenku chloru zależność jest dość łatwa do interpretacji, gdyż zwiększenie ilości ClO₂ ułatwia oraz przyspiesza obumieranie i rozpad komórek sinicowych, ułatwiając tym samym i zwiększając efektywność redukcji zawartości toksyn, poprzez zwiększenie ich dostępności po przejściu z płynów komórkowych do wody. Brak znaczącej korelacji w przypadku ozonu wydaje się świadczyć o tym, że stosowane dawki O₃ są dostatecznie duże i wystarczają do całkowitego utle-

nienia związków organicznych, w tym także i toksyn zawartych w ujmowanej wodzie, co potwierdzają zresztą wysokie wartości współczynników redukcji (R) w granicach 85–95% (Tab. 7, Rys. 3, 4 i 8). Ponieważ dawka stosowanego O_3 wahała się w zakresie 1,5–4,0 mg/dm³ przekraczając niekiedy znacznie granicę skuteczności równą 1,5 mg/dm³ i podawaną w literaturze to dalsze, jej zwiększanie nie miało już wyraźnego wpływu na efektywność redukcji. Świadczy to, że proponowana dawka 1,5 mg O_3 /dm³ jest faktycznie dawką graniczną, o czym świadczy, jak już wspomniano wcześniej, wysoka wydajność eliminacji w granicach 85–95% uzyskana w badaniach oraz obecność ozonu resztkowego w wodzie. Również niska wartość współczynnika korelacji pomiędzy wartością redukcji a zawartością całkowitego węgla organicznego w wodzie (OWO) ($r = 0,2889$) jest dowodem na to, że stężenie O_3 jest na tyle wysokie, że utlenia on efektywnie wszystkie związki organiczne zawarte w wodzie, w tym także mikrocytynę i zwiększenie jego stężenia przy danej wartości OWO nie daje już efektów w postaci wzrostu wydajności redukcji MCYST (Tab. 7, Rys. 4 i 8 oraz 5 i 9). Tak, więc zwiększanie ilości ozonu nie wpływa na zwiększenie efektywności utleniania mikrocytyny. Sugerowałoby to nawet możliwość zmniejszenia dawki ozonu, w przypadku gdyby wykryto w wodzie szkodliwe substancje, powstałe w wyniku jego oddziaływania ze związkami organicznymi. Przy tak dużej dawce O_3 na efektywność utleniania ma niewielki wpływ pH wody, temperatura czy skład jonowy. Wiadomo, że potencjał utleniający O_3 w środowisku kwaśnym wynosi 2,07 V, podczas gdy w środowisku zasadowym jest on mniej skutecznym utleniaczem, gdyż potencjał redox maleje do 1,24 V [41] (podobne zależności są obserwowane dla chloru [22]). Z drugiej strony głównym produktem rozkładu ozonu w wodzie jest rodnik hydroksylowy $\cdot OH$. W związku z tym skuteczność utleniania związków organicznych nie samym ozonem, lecz rodnikiem $\cdot OH$ będzie wzrastała w miarę wzrostu wartości pH powyżej 8 w przypadku, gdy rolę czynnika utleniającego przejmie rodnik hydroksylowy. Pomimo, że w badanym okresie wartość pH ujmowanej wody wahała się w zakresie pH = 7,95–8,20 (Tab. 7) oraz była ona poddawana wstępnej alkalizacji, to efektywność działania ozonu była dostatecznie wysoka. Świadczy o tym fakt, że nastąpiło prawie całkowite utlenienie mikrocytyny przy ogólnej zawartości węgla organicznego (OWO) w granicach 7,72–16,82 mg/dm³ (biomasa w granicach 0,14–7,35 mg/dm³ (Tab. 7)). W badanej wodzie pozostawał także jeszcze ozon resztkowy w granicach 0,02–0,10 mg/dm³, choć zakłada się teoretycznie, że powinien on pozostawać nawet w stężeniu 0,3–0,4 mg/dm³ po skutecznym utlenieniu zanieczyszczeń zawartych w wodzie ujmowanej. Z badań wcześniejszych wynika też, że dawką skuteczną do destrukcji komórek sinic, glonów i bakterii jest zazwyczaj dawka około 1,3 mg O_3 /dm³ wody. Tak, więc wspomniany brak korelacji świadczy, że zastosowane dawki ozonu są dostatecznie wysokie do zniszczenia komórek glonów, bakterii i sinic oraz także do utlenienia zawartych w wodzie wszystkich związków kontaminujących (jony amonowe, azotany(III), jony Fe(II) oraz związków organicznych i toksyn sinicowych).

Nie stwierdzono także występowania wzrostu stężenia i kumulowania metali w wodzie w procesie jej uzdatniania, podczas unieszkodliwiania toksyn sinicowych (Tab. 8), jedynie zawartości Zn(II) i Ni(II) ulegały podwyższeniu na poszczególnych etapach oczyszczania wody. Nie posiadały one jednak wpływu na efektywność redukcji zawartości toksyn sinicowych w powierzchniowej wodzie uzdatnianej. Obserwowane zawartości niklu, jak też i innych metali, są bardzo niskie, co nie budzi zastrzeżeń z punktu widzenia toksykologii i wskaźników jakości wody pitnej.

WNIOSKI

1. Podsumowując należy stwierdzić, że stosowane dawki ClO_2 i O_3 są dostateczne do osiągnięcia redukcji zawartości MCYST-LR w warunkach naturalnych w granicach 85–95% a innych izoform w granicach 45–95%. Uzyskane efekty końcowe są zbliżone, lub nawet wyższe od danych prezentowanych w literaturze światowej.
2. Uzyskiwane końcowe stężenia MCYST-LR są niewielkie, osiągając znacznie niższe wartości aniżeli zalecane przez WHO $1,0 \mu\text{g MCYST-LR}/\text{dm}^3$ wody pitnej, świadcząc o prawidłowym przebiegu procesu uzdatniania wody w systemie produkcyjno-przesyłowym Sulejów – Łódź.
3. W przypadku parametrów fizyko-chemicznych ujmowanej wody wpływ na efektywność redukcji stężenia MCYST wykazywała obecność wapnia, magnezu oraz ołowiu. Dokładniejsze zbadanie wpływu tych czynników na skuteczność eliminacji toksyn będzie wymagało dalszych badań w celu potwierdzenia uzyskanych wcześniej wyników.
4. Rezultaty pracy trudno porównywać z danymi literaturowymi, które odnoszą się do badań w skali laboratoryjnej lub, co najwyżej w skali pilotowej i nie odpowiadają dokładnie warunkom panującym w rzeczywistych systemach uzdatniania wody pitnej.
5. Badane próby nie wykazywały wzrostu obecności metali (w tym ciężkich) w procesie uzdatniania wody, co nie stwarza dodatkowego niebezpieczeństwa i zagrożenia dla zdrowia konsumentów, wynikającego z prowadzenia procesów technologicznych (uzdatniania i przesyłu wody).

LITERATURA

- [1] Azevedo S.M.F.O., W.R. Evans., W.W. Carmichael, M. Namikoshi: *First report of microcystins from a Brazilian isolate of the cyanobacterium Microcystis aeruginosa*, J. Appl. Phycol., **6**, 261–265 (1994).
- [2] Bernazeau F.: [w:] *Toxic Cyanobacteria*, (Eds. D. Steffensen, B. Nicholson), Water Works. Assoc. Res. Found., 1994, s. 115–128.
- [3] Carline P.: *Destruction of cyanobacterial hepatotoxins with chloride and chloramine used in water treatment*, UK Foundation for Water Research, Marlow, Bucking-Hampshire, England, 1994.
- [4] Chow C.W.K, J. House, R.M.A. Velzebour., M. Drika, M.D. Burc, D.A Steffensen: *The effect of ferric chloride flocculation of cyanobacterial cells*, Water Res., **32**, 808–814 (1998).
- [5] Hart J., P. Scott: *Microcystin removal from water*, Water Research Report No. FR0367, Murlow, Bucking-Hampshire, England, 1993.
- [6] Himberger K., A.M. Keijola, L. Hiisvirta, H. Pyysalo, K. Sivonen: *The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from Microcystis and Oscillatoria cyanobacteria: a laboratory study*, Water Res., **23**, 979–984 (1989).
- [7] Hoffmann M.R., S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann: *Environmental application of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev., **95**, 69–96 (1995).
- [8] Hoger S.J., B.C. Hitzfeld, D.R. Dietrich: *Destruction of cyanobacterial hepatotoxins*, Scientific Report MR20-65, 1999.
- [9] Kabziński A.K.M.: *Oznaczanie toksyn sinicowych w wodzie i liofilizowanym materiale fitoplanktonu metodami SPE/HPLC oraz możliwości stosowania nowoczesnych sprzężonych technik chromatograficznych do badania ich struktury*, Soc. Sci. Lodz, **51**, 235–253 (1998).
- [10] Kabziński A.K.M.: *Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie oraz możliwości stosowania nowoczesnych technik analitycznych. Część I*, Gospodarka Wodna, **5**, 185–187 (2000).
- [11] Kabziński A.K.M.: *Problemy oznaczania toksyn sinicowych w wodzie oraz możliwości stosowania nowoczesnych technik analitycznych. Część II*, Gospodarka Wodna, **5**, 225–230 (2000).

- [12] Kabziński A.K.M.: *Analysis of cyanobacterial toxins in Poland – present situation in period 1998–2001*, Toxicon, wysłano do druku.
- [13] Kabziński A.K.M.: *The problems with analysis of cyanobacterial toxins by SPE and HPLC techniques*, J. Chromatogr., wysłano do druku.
- [14] Kabziński A.K.M., R. Juszczak, E. Miękoś, M. Tarczyńska, K. Sivonen, J. Rapala: *The first report about presence of cyanobacterial toxins in Polish lakes*, Polish J. Environ. Stud., **9**, 171–178 (2000).
- [15] Kabziński A.K.M., R. Juszczak, E. Miękoś, H. Scholl, M. Tarczyńska, K. Sivonen: *Zastosowanie metod HPLC do oznaczania toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym*, [w:] *Chromatografia i inne techniki separacyjne w ekoanalizie*, (Red. B. Buszewski), UMK, Toruń, 1997, s. 407–419.
- [16] Kabziński A.K.M., H. Scholl, S. Domagała: *Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze wstępnym zateżaniem metodą ekstrakcji do fazy stałej toksyn sinicowych w wodzie i materiale biologicznym*, [w:] *Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych*, (Red. M. Zalewski), Bibl. Monit. Środowiska, PIOŚ, Łódź, 1995, s. 221–230.
- [17] Kaya K., T. Sano: *A photodetoxication mechanism on the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by ultraviolet radiation*, Chem. Res. Toxicol., **11**, 159–163 (1998).
- [18] Keijola A.M., K. Himberger, A.L. Esala, K. Sivonen, L. Hiisvirta: *Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot plant experiments*, Toxic. Asses., **3**, 643–656 (1988).
- [19] Krishnamurthy T., W.W. Carmichael, E.W. Sarver: *Toxic peptides from freshwater cyanobacteria (blue-green algae). Isolation, purification, and characterization of peptides from Microcystis aeruginosa and Anabaena flos-aquae*, Toxicon, **24**, 865–873 (1986).
- [20] Lepistö L., K. Lakti, J. Niemi, *Removal of cyanobacteria and other phytoplankton in four Finnish waterworks*, Algal. Stud., **75**, 167–181 (1994).
- [21] Nicholson B., J. Rositano, J. Humpage, M. Burch: *Removal of algal toxins in water by treatment processes*, 15th AWWA Federal Convention, Sydney, 1993, s. 327–331.
- [22] Nicholson B.C., J. Rositano, M.D. Burch: *Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramines*, Water Res., **28**, 1297–1303 (1994).
- [23] Polska Norma: *Oznaczanie ogólnej twardości wody metodą wersenianową*, PN-71/C-04554/02.
- [24] Polska Norma: *Badanie zawartości wapnia metodą wersenianową*, PN-91/C-04551/01.
- [25] Polska Norma: *Badanie zawartości magnezu metodą wersenianową*, PN-75/C-04562/01.
- [26] Polska Norma: *Badanie zawartości miedzi z użyciem dietylodiotiokarbaminianu sodu*, PN-C-04611-2:1994.
- [27] Polska Norma: *Badanie zawartości żelaza z użyciem 1,10-fenantroliny*, PN-90/C-04586/04.
- [28] Polska Norma: *Badanie zawartości jonów amonowych z użyciem indofenolu*, PN-76/C-04576/01.
- [29] Polska Norma: *Oznaczanie azotu azotanowego(III) metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i kwasem Cleve'a*, PN-73/C-04576.
- [30] Polska Norma: *Oznaczanie azotu azotanowego(V) w wodzie metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym*, PN-82/C-04576/08.
- [31] Polska Norma: *Oznaczanie rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metodą molibdenianową z chlorkiem cyny(II) jako reduktorem*, PN-89/C-04537/02.
- [32] Polska Norma: *Oznaczanie fosforu ogólnego*, PB-91/C-04537/09.
- [33] Polska Norma: *Oznaczanie ogólnej zawartości węgla organicznego (OWO)*, PN-C-04633-3:1994.
- [34] Polska Norma: *Oznaczanie pH wody*, PN-90/C-04540/01.
- [35] Polska Norma: *Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą jodometryczną*, EN-25813:1992.
- [36] Polska Norma: *Oznaczanie liczebności fitoplanktonu za pomocą mikroskopu odwróconego*, PN-87/C-05551.
- [37] Polska Norma: *Woda i ścieki. Pobieranie próbek do badań biologicznych. Postanowienia ogólne i zakres norm*, PN-86/C-05550/01.
- [38] Polska Norma: *Woda i ścieki. Pobieranie próbek do badań biologicznych. Pobieranie próbek fitoplanktonu*, PN-86/C-05550/02.
- [39] Robertson P.K.J., L.A. Lawton, B.J.P.A. Cornish, M. Jaspers: *Processes influencing the destruction of microcystin-LR by TiO₂ photocatalysis*, J. Phytochem. Photobiol. A: Chemistry, **116**, 215–219 (1998).
- [40] Rositano J.: *The destruction of cyanobacterial peptide toxins by oxidants*, Scientific Raport No.110, Urban Water Research Association of Australia, Melbourne, 1996.
- [41] Rositano J., B.C. Nicholson, P.Pieronne: *Destruction of cyanobacterial toxins by ozone*, Ozone. Sci. Eng., **20**, 223–238 (1998).
- [42] Rositano J., G. Newcombe, B. Nicholson, R. Sztajnbock: *Ozonation of nom and algal toxins in four treated water*, Water Res., **35**, 23–32 (2001).
- [43] Takenaka S., Y. Tanaka: *Decomposition of cyanobacterial microcystin by iron (III) chloride*, Chemosphere, **30**, 1–8 (1995).

- [44] Tsuji K., T. Watanuki, F. Kondo, M.F. Watanabe, S. Suzuki, H. Nakazawa, M. Suzuki, H. Uchida, K.I. Harada: *Stability of microcystins from cyanobacteria. Effect of UV light on decomposition and isomerization*. *Toxicon*, **33**, 1619–1631 (1995).
- [45] Tsuji K., T. Watanuki, F. Kondo, M.F. Watanabe, H. Nakazawa, M. Suzuki, H. Uchida, K.I. Harada: *Stability of microcystins from cyanobacteria – IV. Effect of chlorination on decomposition*, *Toxicon*, **35**, 1033–1041 (1997).

Wpłynęło: 2 grudnia 2002, zaakceptowano do druku: 17 grudnia 2003.