

Chlorowcoorganiczne związki (AOX) w wodach Neru

Izabela Bojakowska*, Andrzej Bellok*

Związki chlorowcoorganiczne (chlorowcopochodne lub organohalogenowe) odznaczają się dużą trwałością w środowisku przyrodniczym i są znacznie szerszej rozpowszechnione niż przypuszczano. Obecność związków chlorowcoorganicznych jest stwierdzana w wodach, osadach, glebach, tkankach ssaków i ryb morskich, nawet na obszarach położonych bardzo daleko od jakichkolwiek źródeł zanieczyszczenia (Bonn, 1998; Juttner i in., 1997; Fattore i in., 1997; Kjeller & Rappe, 1995). Niektóre spośród tych związków np. halogenoalkany, pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyle czy dioksyny są substancjami toksycznymi i wiele z nich jest uważanych za substancje o działaniu rakotwórczym w stosunku do zwierząt i prawdopodobnie człowieka (Namieśnik & Jaśkowski, 1995; Sadowski, 1997; Johnson, 1995).

Przyjmuje się, że ilość obecnych w środowisku związków chlorowcoorganicznych pochodzących ze źródeł antropogenicznych znacznie przewyższa ilość tych związków pochodzenia naturalnego, a występujące w środowisku związki chlorowcoorganiczne są przede wszystkim związkami syntetycznymi. Obecność związków chlorowcoorganicznych w środowisku jest najczęściej wiązana z przenikaniem ich do środowiska z procesów technologicznych, w których powstają jako niepożądane mikrozanieczyszczenia, z odprowadzaniem ścieków, migracją ze składowisk odpadów, a także szerokim ich zastosowaniem w różnych działach gospodarki.

Na obszarach położonych z daleka od źródeł zanieczyszczenia występowanie związków chlorowcoorganicznych w środowisku jest tłumaczone najczęściej transportem w atmosferze, na duże odległości związków wyprodukowanych w zakładach przemysłowych (Stern i in., 1997; Honrath i in., 1997). W wielu przypadkach jednak ich obecność w środowisku trudno wyjaśnić tylko działalnością człowieka lub transportem atmosferycznym ze względu na zbyt duże stężenia wykrywanych związków chlorowcoorganicznych, np. w południowej Szwecji w wodach jezior stwierdzono obecność absorbujących związków chlorowcoorganicznych (AOX) w zakresie stężeń od 11–185 µg Cl/l, a więc w ilościach porównywalnych do stężeń wykrywanych w wodach rzek zanieczyszczonych przez przemysł, takich jak np. Ren (Asplund & Grimval, 1991). Naturalne pochodzenie związków chlorowcoorganicznych jest wyjaśniane enzymatyczną halogenizacją (chlorowaniem) materiału organicznego. Występowanie procesu biotycznej halogenizacji organicznych substratów stwierdzono w różnych morskich organizmach, np. w algach, gąbkach, bakteriach, a także w lądowych porostach i grzybach. Na naturalne pochodzenie związków chlorowcoorganicznych wskazuje także ich obecność np. w czarnych, bogatych w substancję organiczną, sarpelowych osadach Morza Czarnego, powstałych kilkanaście tysięcy lat temu, kiedy to żadne związki chloroorganiczne pochodzenia antropogenicznego nie powinny być obecne w środowisku (Asplund & Grimval, 1991).

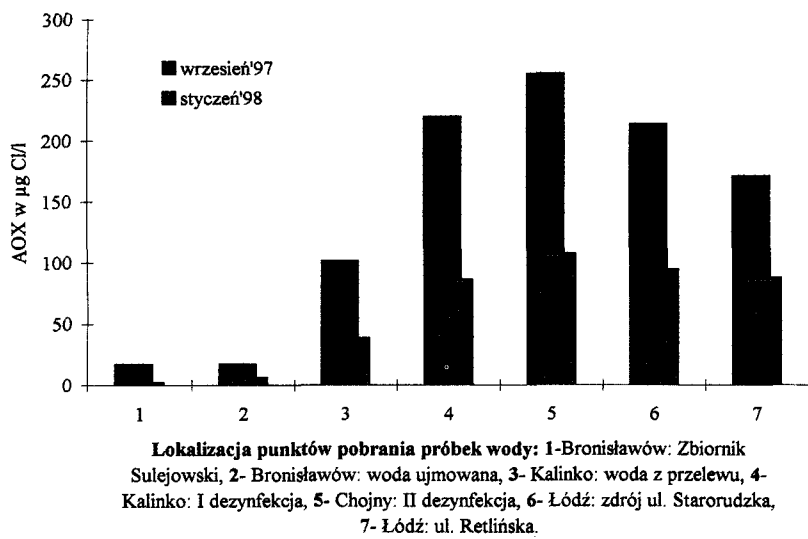
Źródła związków chlorowcoorganicznych w wodach powierzchniowych

Do środowiska wód powierzchniowych związki chlorowcoorganiczne trafiają głównie ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi. Obecność tych związków w ściekach z zakładów przemysłu, zwłaszcza chemicznego i metalowego, jest przede wszystkim związana z ich szerokim zastosowaniem w różnych działach produkcji, np. w przemyśle chemicznym stosuje się je jako półprodukty w procesach syntezy (chlorek winylu, trójchloroetylen, chlorobenzen), w przemyśle metalowym — jako rozpuszczalniki w procesach odtuszczania (czterochlorek węgla, trójchloroetylen), a także jako środki chłodnicze (chlorometan). Źródłem związków chlorowcoorganicznych są również ścieki z przemysłu włókienniczego i celulozowego, np. ścieki z procesu bieleńia chlorem zawierają dioksyny (Luthe, 1998; MacDonald i in., 1998).

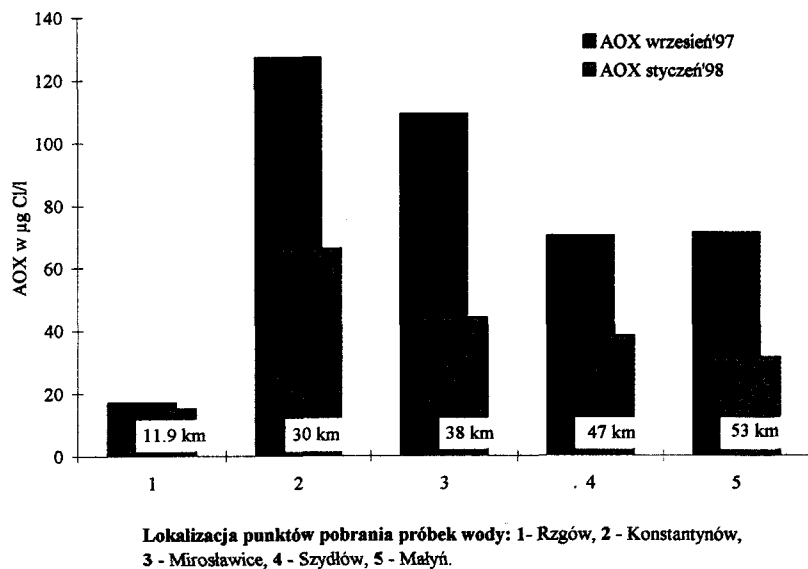
Jednym z najbardziej istotnych źródeł związków chlorowcoorganicznych w wodach powierzchniowych jest uzdatnianie wody przez chlorowanie; jest to najdawniej stosowana i najbardziej rozpowszechniona ze względów technologicznych i ekonomicznych metoda dezynfekcji wody. W trakcie chlorowania wody w wyniku reakcji chloru z nieszkodliwymi, naturalnymi, powszechnie występującymi w wodzie składnikami organicznymi, takimi jak kwasy fulwowe i huminowe, powstają szkodliwe dla organizmów żywych chlorowcoorganiczne mikrozanieczyszczenia. Ocenia się, że podczas uzdatniania wody z użyciem chloru powstaje od 2000 do 3000 związków chlorowcoorganicznych, w tym 77% stanowią trihalometany, a 15% — kwasy halogenoocetowe (Dojlido & Zbieć, 1997). Źródłem związków chlorowcoorganicznych w wodach powierzchniowych jest również stosowanie dezynfekcji chlorem ścieków; oszacowano, że w rezultacie stosowania tej metody w USA ok. 5000 t związków organicznych zawierających chlor jest wprowadzanych do środowiska wodnego w ciągu roku (Keefe i in., 1997). Przypuszcza się, że jedną z przyczyn obecności związków chloroorganicznych w ściekach są także środki piorące, czyszczące i dezynfekujące stosowane w gospodarstwach domowych, szpitalach i restauracjach. Środki te zawierają nieorganiczne związki uwalniające aktywny chlor, takie jak: podchloryn sodu, kwas trójchlorozocjanurowy (TCCA), czy dichlorocjanuran sodowy (DCCA) (Schulz & Hahn, 1998).

Do rzek i jezior trafiają także pestycydy chloroorganiczne, wysiewane lub rozpylane nad polami uprawnymi, plantacjami i lasami, które wraz ze splotem powierzchniowym przemieszczają się do wód powierzchniowych oraz podziemnych. Źródłem niektórych związków chlorowcoorganicznych w środowisku, np. heksachlorobenzenu (HCB) lub dioksyn jest powstawanie i przenikanie ich do środowiska w wyniku niepożądanych procesów chemicznych przebiegających przy produkcji innych związków. Źródłem zanieczyszczenia środowiska związkami chlorowcoorganicznymi są także składowiska odpadów, w których zdeponowano odpady i osady pościekowe z produkcji pestycydów, odpady z konserwacji drewna, uszkodzone transformatory; wraz z od-

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc. 1. Zmiany sezonowe (wrzesień'97 — styczeń'98) parametru AOX w sieci wodociągu Sulejów-Łódź



Ryc. 2.. Zmiany sezonowe (wrzesień'97 — styczeń'98) parametru AOX w wodach Neru

ciekami ze składowisk część tych związków może przemieszczać się do wód powierzchniowych lub podziemnych, a część w postaci par przenika do atmosfery. Źródłami związków chlorowcoorganicznych w środowisku są także źle zlokalizowane lub nieszczelne mogielniki, w których złożono przeterminowane lub zakazane chloroorganiczne pestycydy.

Spalaniu odpadów organicznych i tworzyw sztucznych towarzyszy emisja związków chloroorganicznych do atmosfery, np. spalanie PCV prowadzi do uruchamiania niskohalogenowych węglowodorów, a spalanie odpadów komunalnych — dioksyn (Froes & Hutzinger, 1997).

Związki chloroorganiczne pochodzące z różnych źródeł (z procesów technologicznych, ze spalania odpadów, parowania z pól, rozlewisk i składowisk odpadów) transportowane w atmosferze z masami powietrza na duże odległości są usuwane z niej przez opady atmosferyczne i w końcowym etapie trafiają do wód powierzchniowych (Stern i in., 1997; Brubaker & Hites 1997). Obecność syntetycznych związków chlorowcoorganicznych została stwierdzona w opadach atmosferycznych, np. deszcze w Szwecji w latach 80. zawierały średnio 15 $\mu\text{g Cl/l}$

adsorbowalnych związków chlorowcoorganicznych (AOX), a w Niemczech 20 $\mu\text{g Cl/l}$ (Asplund & Grimvall, 1991).

Liczebność i różnorodność związków chlorowcoorganicznych w wodach powierzchniowych zmusza do stosowania wskaźników ogólnych, które określałyby stan zanieczyszczenia wód tymi związkami (Bellok, 1997). Do takich wskaźników należy parametr AOX (*adsorbable organic halogens*), określający sumę związków organicznych, zawierających chlorowce, wydzielanych z wody na drodze sorpcji na węglu aktywnym. Wskaźnik AOX nadaje się dobrze do monitorowania zmian sumy zawartości substancji chloroorganicznych w wodach. AOX jako parametr ogólny nie jest jednak miarą toksyczności, zależy ona bowiem od właściwości poszczególnych substancji i stwierdzenie jego podwyższonych wartości wymaga zawsze sprawdzenia zawartości indywidualnych substancji organicznych zawierających chlor oraz ognisk zanieczyszczeń, z których mogą one pochodzić.

W wodach pitnych, niezależnie od pochodzenia obecna jest zawsze pewna ilość związków chlorowcoorganicznych, a wartość parametru AOX mieści się w granicach 1–50 $\mu\text{g Cl/l}$. Czyste wody podziemne zawierają zazwyczaj adsorbowalnych związków organicznych poniżej 0,2 $\mu\text{g Cl/l}$, a wody powierzchniowe 1–10 $\mu\text{g Cl/l}$. W Niemczech wody powierzchniowe charakteryzujące się wartością parametru AOX do 5 $\mu\text{g Cl/l}$ uznaje się za wody miernie zanieczyszczone, wody zawierające od 5 do 20 $\mu\text{g Cl/l}$ określane są jako wody słabo zanieczyszczone, zaś za silnie i bardzo silnie zanieczyszczone uznawane są wody zawierające odpowiednio 20–40 $\mu\text{g Cl/l}$ i 40 $\mu\text{g Cl/l}$ (Hutter, 1994). Tam też przekroczenie stężenia AOX ponad 25 $\mu\text{g Cl/l}$ jest sygnałem o wystąpieniu zanieczyszczenia i konieczności ustalenia źródła zanieczyszczenia wód. W Polsce zawartość związków chlorowcoorganicznych (określanych jako parametr AOX) w wodach pitnych często przekracza 25 $\mu\text{g Cl/l}$. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska zaleca stosowanie parametru AOX w monitoringu jakości wód podziemnych jako wskaźnika o charakterze ogólnym, który określa sumę związków organicznych zawierających chlor (Witczak & Adamczyk, 1995).

Stwierdzono, że zawartość AOX w wodzie jest dodatnio skorelowana z zawartością substancji organicznej (TOC) lub kwasów fulwowych (HF) (Asplund & Grimvall, 1991). W wodach powierzchniowych stosunek AOX/ TOC waha się od 0,84–14,5 g Cl/g C , a w glebach jest znacznie mniejszy i wynosi od 0,22–2,8 g Cl/g C .

Gospodarka wodno-ściekowa na terenie Łodzi

Łódź zaopatrywana jest w wodę mieszaną pochodzącą z ujęć powierzchniowych i podziemnych. Wody powierzchniowe ujmowane są z Pilicy w Tomaszowie Mazowieckim oraz ze Zbiornika Sulejowskiego w miejscowości Bronisławów oraz wody głębinowe ujmowane z warstw jurajskich,

Tab. 1. Zawartość adsorbowalnych związków chlorowcoorganicznych i rozpuszczalnego węgla organicznego w próbkach wody pobranych na terenie aglomeracji łódzkiej

| Rodzaj próbki | AOX µgCl/l wrzesień | AOX µgCl/l styczeń | DOC mg C/l wrzesień | DOC mg C/l styczeń | AOX/DOC µgCl/mg C | AOX/DOC µgCl/mg C |
|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| Ner - Rzgów woda powierzchniowa | 11,8-20,0 16,6 | 11,2-19,3 4,6 | 13,4-15,3 14,3 | 8,6-11,4 9,9 | 1,16 | 1,47 |
| Ner - Konstancyń woda powierzchniowa | 110-146 127 | 43-91 66 | 20-86 46 | 13-49 26 | 2,76 | 2,54 |
| Ner - Mirosławice woda powierzchniowa | 67,1-130 109 | 31-66 44 | 15-49 34 | 14-28 23 | 3,21 | 1,91 |
| Ner - Szydłów woda powierzchniowa | 55,6-81,1 69,7 | 33-45 38 | 15-53 38 | 16-17 18 | 1,83 | 2,11 |
| Ner - Małyń woda powierzchniowa | 63,4-80,4 71,0 | 24-38 31 | 23-55 38 | 16-17 16 | 1,86 | 1,94 |
| Zalew Sulejowski - Bronisławów woda powierzchniowa | 14,9-18,3 17,1 | <2 <2 | 9,8-14,6 12,5 | 5,4 5,4* | 1,37 | n.o. |
| Zalew Sulejowski - Bronisławów woda ujmowana | 16,0-21,5 16,9 | 3,0-9,1 6,1 | 9,8-14,1 12,2 | 4,7-7,4 6,3 | 1,39 | 0,96 |
| Stacja Uzdatniania - Kalinko woda ze skrzyni przelewowej | 55,7-136 101 | 43-120 38 (59) | 10,5-16,6 13,5 | 3,0-7,0 4,6 | 7,48 | 8,26 |
| Stacja Uzdatniania - Kalinko woda na dopływie do miasta | 215-226 219 | 81-95 86 | 7,5-8,7 8,0 | 2,6-6,9 4,4 | 27,37 | 19,54 |
| Zbiornik Chojny woda po uzdatnieniu | 232-285 254 | 81-101 107 | 4,9-5,5 5,1 | 3,2-6,5 4,3 | 49,80 | 24,88 |
| Łódź ul. Starorudzka 63 woda wodociągowa | 202-227 213 | 90-116 94 | 5,6-6,4 6,0 | 2,6-4,7 3,6 | 35,50 | 26,11 |
| Łódź ul. Retlińska woda wodociągowa | 150-198 170 | 29-116 87 (72) | 4,0-7,3 6,0 | 2,7-6,4 4,6 | 28,33 | 18,91 |
| Wodociąg Tomaszów woda ujmowana | 173-178 177 | 60-86 79 | 5,9-7,4 6,3 | 2,6-6,7 5,0 | 28,01 | 15,80 |
| Łódź ul. Wierzbowa 52 woda wodociągowa | 143-185 165 | 80-86 82 | 3,6-4,8 4,5 | 3,4-5,7 4,8 | 36,60 | 17,08 |
| Wodociąg Tomaszów woda podawana | 293-330 307 | 60-87 75 | 4,3-5,3 4,8 | 3,4-5,7 4,4 | 63,95 | 17,05 |
| Stacja Wodociągowa Dąbrowa woda surowa zmieszana | n.o. | <2-7,7 5 | n.o. | 2,1-2,6 2,3 | n.o. | 2,17 |
| Zbiornik Stoki woda na dopływie z Dąbrowy | n.o. | 59-84 70 | n.o. | 2,4-5,3 3,8 | n.o. | 18,42 |

górnio- i dolnokredowych i czwartorzędowych. W 1996 r. pobrane zostało przez zakłady wodociągowe 85,1 hm³ wody; z tej ilości 12,5 hm³ zostało zużyte przez zakłady przemysłowe, a 72,7 hm³ przez gospodarke komunalną. Zakłady przemysłowe na terenie Łodzi korzystają także z ujęć własnych; w 1996 r. pobór wody przez zakłady przemysłowe z głębinowych ujęć własnych wyniósł 10,0 hm³. Z 95,1 hm³ wody zużytej w Łodzi w 1996 r. 40,6 hm³ pochodziło z ujęć powierzchniowych, a 44,5 hm³ z ujęć głębinowych (Drożdżyk i in., 1997). Wody te uzdatniane są poprzez ich chlorowanie.

Ścieki z terenu Łodzi, miasta liczącego 1,2 mln mieszkańców, zrzucane są do Neru z Grupy Oczyszczalni Ścieków w Smulsku (w budowie). W 1996 r. z Łodzi odprowadzono 100,3 hm³ ścieków w tym 88,5 hm³ stanowiły ścieki komunalne.

Zakres i metodyka badań

Prace terenowe. Do badań pobrano próbki wód powierzchniowych z Zalewu Sulejowskiego, z Neru powyżej zrzutu ścieków w Rzgowie i poniżej miejsca zrzutu ścieków komunalnych w Konstancyń, Mirosławicach, Szydłowie i Małyń oraz próbki wód wodociągowych na stacjach uzdatniania wody w Kalinku i Dąbrowie, ze zbiorników Chojny i Stoki, a także z sieci wodociągowej w kilku miejscach na terenie Łodzi. Próbkę pobierano co tydzień we

wrześniu oraz styczniu (razem osiem serii). Próbkę wody powierzchniowej pobrano z brzegów, w miejscach o wyraźnym zaznaczonym przepływie wody.

Badania laboratoryjne. W próbkach wody oznaczono stężenie adsorbowalnych związków chlorowcoorganicznych (AOX), rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC), chlorków, określono także elektrolityczną przewodność właściwą oraz pH. Adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (AOX) oznaczono metodą kulometryczną z zastosowaniem analizatora COULOMAT 7020 CL *Ströhlein* po adsorpcji związków halogenowcoorganicznych metodą kolumnową na adsorbentzie SAE II. Pomiar parametru AOX wykonano w zakresie temperatur 200–1000°C, przy wstępnym utlenianiu w piecu IR i temperaturze 950°C redukcyjnego pieca oporowego. Potencjał elektrochemiczny roztworu w celi mikrokulometrycznej, jako początkowy i końcowy punkt miareczkowania, wynosił 85 mV. Rozpuszczalny węgiel organiczny RWO

(DOC) w próbkach wody przesączonych przez filtr 0,45 µm oznaczono metodą kulometryczną na analizatorze COULOMAT 702 *Ströhlein*. Zawartość chlorków w badanych wodach oznaczono metodą chromatografii cieczowej HPLC.

Oznaczenie parametru AOX w tym pobieranie, utrwalanie i przygotowanie próbek do badań wykonano według norm międzynarodowych: 1) ISO 9562:1989 (E) Jakość wody — Oznaczenia adsorbowalnych halogenowcoorganicznych związków organicznych (AOX), 2) Nr. PrEN 1485:1996 E. *European committee for standardization. Water quality — determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*, 3) DIN 38409 teil 14. *Summarische Wirkungs und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX)*.

Wpływ odprowadzania ścieków z Łodzi na występowanie związków chlorowcoorganicznych w wodach Neru

Wyniki oznaczeń parametru AOX w badanych próbkach wody pobranych na terenie aglomeracji łódzkiej przedstawiono w tab. 1. Średnia wartość parametru w próbkach wody pobranych we wrześniu z Neru, powyżej Łodzi, w Rzgowie wynosiła 16,6 µg Cl/l, a w okresie zimowym — 14,6 µg Cl/l. Pod względem wielkości parametru AOX wody te można zaliczyć, według niemieckich wytycznych, do wód

Tab. 2. Zawartość chlorków, elektrolityczna przewodność właściwa oraz odczyn próbek wody pobranych na terenie aglomeracji łódzkiej

| Rodzaj próbki | mg Cl ⁻¹ wrzesień | mg Cl ⁻¹ styczeń | μS/cm wrzesień | μS/cm styczeń | pH wrzesień | pH styczeń |
|---|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ner - Rzgów woda powierzchniowa | <u>23,1-26,2</u> 24,8 | <u>19,9-24,3</u> 21,3 | <u>590-715</u> 635 | <u>584-802</u> 686 | <u>7,08-7,28</u> 7,17 | <u>7,40-7,77</u> 7,57 |
| Zalew Sulejowski - Bronisławów woda powierzchniowa | <u>9,1-9,6</u> 9,4 | <u>10,9</u> 10,9 | <u>278-378</u> 334 | <u>316</u> 316 | <u>7,42-7,83</u> 7,60 | <u>7,80</u> 7,80* |
| Zalew Sulejowski - Bronisławów woda ujmowana | <u>9,4-10,9</u> 9,8 | <u>10,8-11,6</u> 11,2 | <u>265-380</u> 324 | <u>312-353</u> 329 | <u>7,25-7,73</u> 7,57 | <u>7,89-7,90</u> 7,90 |
| Stacja Uzdatniania - Kalinko woda ze skrzyni przelewowej | <u>11,1-12,8</u> 11,7 | <u>11,5-14,5</u> 12,7 | <u>272-364</u> 325 | <u>303-406</u> 336 | <u>7,28-7,65</u> 7,42 | <u>7,65-7,79</u> 7,73 |
| Stacja Uzdatniania - Kalinko woda na dopływie do miasta | <u>14,1-15,0</u> 14,6 | <u>12,5-14,1</u> 13,5 | <u>352-424</u> 389 | <u>349-383</u> 372 | <u>7,01-7,23</u> 7,12 | <u>7,28-7,85</u> 7,52 |
| Zbiornik Chojny woda po uzdatnieniu | <u>14,3-15,4</u> 15,0 | <u>13,7-14,5</u> 14,0 | <u>380-436</u> 403 | <u>362-414</u> 384 | <u>7,08-7,31</u> 7,18 | <u>7,25-8,00</u> 7,54 |
| Łódź ul. Starorudzka 63 woda wodociągowa | <u>14,9-15,5</u> 15,3 | <u>14,2-14,8</u> 14,5 | <u>376-451</u> 412 | <u>376-406</u> 386 | <u>7,28-7,49</u> 7,41 | <u>7,48-7,74</u> 7,61 |
| Łódź ul. Retlińska woda wodociągowa | <u>13,8-16,2</u> 14,8 | <u>8,5-14,8</u> 14,4 | <u>379-468</u> 412 | <u>262-382</u> 347 | <u>7,11-7,42</u> 7,24 | <u>7,32-7,82</u> 7,51 |
| Ner - Konstantynów woda powierzchniowa | <u>106-164</u> 140 | <u>99,2-175</u> 138 | <u>726-1200</u> 1032 | <u>898-1300</u> 1077 | <u>6,93-7,56</u> 7,23 | <u>7,56-7,97</u> 7,76 |
| Ner - Mirosławice woda powierzchniowa | <u>140-164</u> 152 | <u>74,4-128</u> 101 | <u>916-1160</u> 1039 | <u>778-1060</u> 933 | <u>7,15-7,55</u> 7,34 | <u>7,58-7,96</u> 7,76 |
| Ner - Szydłów woda powierzchniowa | <u>141-150</u> 146 | <u>71,4-143</u> 98,5 | <u>863-1140</u> 1005 | <u>726-1000</u> 847 | <u>7,16-7,47</u> 7,30 | <u>7,54-7,77</u> 7,67 |
| Ner - Małyń woda powierzchniowa | <u>127-145</u> 136 | <u>65,0-107</u> 85,3 | <u>839-1150</u> 1005 | <u>764-920</u> 853 | <u>7,11-7,42</u> 7,27 | <u>7,49-7,82</u> 7,64 |
| Wodociąg Tomaszów woda ujmowana | <u>10,5-12,0</u> 11,4 | <u>7,5-13,4</u> 9,9 | <u>359-442</u> 403 | <u>392-426</u> 413 | <u>7,06-7,42</u> 7,29 | <u>7,35-7,96</u> 7,60 |
| Łódź ul. Wierzbowa 52 woda wodociągowa | <u>7,6-9,2</u> 8,1 | <u>7,1-7,6</u> 7,3 | <u>319-410</u> 365 | <u>342-383</u> 370 | <u>7,09-7,61</u> 7,5 | <u>7,57-8,02</u> 7,69 |
| Wodociąg Tomaszów woda podawana | <u>7,3-8,5</u> 7,9 | <u>7,7-7,9</u> 7,8 | <u>330-393</u> 363 | <u>340-373</u> 359 | <u>7,03-7,33</u> 7,23 | <u>7,37-7,80</u> 7,58 |
| Stacja Wodociągowa Dąbrowa woda surowa zmieszana | | <u>3,8-4,5</u> 4,1 | | <u>356-373</u> 368 | | <u>7,53-7,86</u> 7,68 |
| Zbiornik Stoki woda na dopływie z Dąbrowy | | <u>5,5-6,1</u> 5,8 | | <u>348-384</u> 363 | | <u>7,51-7,94</u> 7,67 |

slabo zanieczyszczonych związkami chlorowcoorganicznymi. Dezynfekcja chlorem wody ujmowanej z Zalewu Sulejowskiego i Pilicy przyczynia się do wyraźnego wzrostu zawartości związków chlorowcoorganicznych w uzdatnionej wodzie. Zmiany w stężeniu AOX w uzdatnianej wodzie przedstawiono na ryc. 1. Na terenie aglomeracji Łódzkiej woda wodociągowa dezynfekowana poprzez jej chlorowanie charakteryzuje się bardzo wysokimi wartościami parametru AOX, bardzo często przekraczającymi 200 μgCl/l w próbkach wód pobranych do badań we wrześniu (tab. 1). Próbkę wody pobrane w zimie charakteryzowały się dwukrotnie niższymi wartościami tego parametru (tab. 1).

Odprowadzanie ścieków z Łodzi do rzeki Ner powoduje wielokrotny wzrost w jej wodach zawartości chlorowcoorganicznych związków (tab. 1). We wszystkich badanych próbkach wody stwierdzono przekroczenie stężenia parametru AOX ponad 25 μgCl/l. Średnia wartość parametru AOX w próbkach wody pobranych z rzeki w Konstantynowie wynosiła we wrześniu 127 μg Cl/l, a w styczniu 66 μg Cl/l. Wraz ze wzrostem odległości od miejsca zrzutu ścieków z Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Smulsku stwierdzono stopniowy spadek zawartości związków chlorowcoorganicznych w wodzie rzeki (ryc. 2). Próbkę wody pobrane w styczniu i lutym charakteryzowały się dwukrotnie niższą zawartością związków chlorowcoorganicznych wyrażoną jako parametr AOX. Niżej wartość parametru AOX we wszystkich badanych próbkach była kilka razy wyższa, w porównaniu do próbek wody pobranych w Rzgowie. Według wytycznych niemiec-

wyższe.

Średnia zawartość chlorków w wodzie z Zalewu Sulejowskiego oraz w wodzie po jej uzdatnieniu w Stacji Uzdatniania Kalinko mieści się w zakresie od 9,4 do 15,3 mg Cl/l i jest nieco wyższa w porównaniu do wody pochodzącej z Wodociągu Tomaszów (tab. 2). Próbkę wody pobrane do badań w okresie jesieni charakteryzowały się wyższymi stężeniami chlorków niż próbki wody pobrane zimą. Odprowadzanie do Neru ścieków z obszaru aglomeracji łódzkiej powoduje kilkukrotny wzrost zawartości chlorków w wodzie rzeki (tab. 2). W okresie jesieni odnotowywano wyższą zawartość chlorków w próbkach wody niż w okresie zimy.

Średnia wartość elektrolitycznej przewodności właściwej próbek wody ujmowanej do uzdatniania oraz wody wodociągowej pobranej zarówno w okresie jesieni i zimy była zbliżona i mieściła się najczęściej w zakresie od 300 do 400 μS/cm (tab. 2). Próbkę wody pobrane z Neru w Rzgowie charakteryzowały się wyższą wartością przewodności właściwej, wynoszącą średnio w okresie jesieni 635 μS/cm, a okresie zimowym 686 μS/cm. Zrzut ścieków z aglomeracji łódzkiej powoduje prawie dwukrotny wzrost przewodności właściwej wody w rzece.

Średnia wartość pH próbek wody pobranych do badań w wrześniu mieściła się w przedziale od 7,17 do 7,60, a próbek pobranych do badań w okresie zimy była nieco wyższa — w zakresie od 7,52 do 7,90 (tab. 2).

Odprowadzanie do Neru ścieków z Łodzi wywiera dominujący wpływ na właściwości wody w rzece (wielokrotnie

kich próbki wody pobrane z Neru poniżej miejsca zrzutu ścieków z Łodzi we wrześniu oraz część próbek wody pobranych w styczniu i lutym należy zaliczyć do wód silnie zanieczyszczonych związkami chlorowcoorganicznymi.

Zrzucane ścieki z aglomeracji łódzkiej wnoszą do Neru olbrzymie ładunki substancji organicznej, co powoduje znaczny wzrost zawartości DOC w wodzie Neru (tab. 1). Wzrost stężenia węgla organicznego w wodzie rzeki jest znacznie większy w okresie jesieni. W okresie zimy stężenia węgla organicznego w próbkach wody wodociągowej zarówno ze Stacji Uzdatniania w Kalinku jak i Wodociągu Tomaszów oraz z Zalewu Sulejowskiego charakteryzowały się zbliżonymi zawartościami. W próbkach wody natomiast pobranych w okresie jesieni zarówno z Zalewu Sulejowskiego, jak i w próbkach wody uzdatnianej w Kalinku zawartości DOC były 2–4-krotnie

wzrost zawartości chlorków, stężenia AOX, wyraźny wzrost przewodności). Jest to uwarunkowane małym przepływem wody w Nerze; średni roczny przepływ wody w Chocianowie wynosi 0,23 m³/s (przy jej ujściu do Warty — 8,5 m³/s), a z Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Smulsku odprowadzane jest do rzeki 3,18 m³/s ścieków.

Zawartość AOX w wodach rzeki jest funkcją ilości adsorbowanych związków chlorowcoorganicznych pochodzących z różnych źródeł:

$$AOX = f(AOX_n + AOX_u + AOX_p + AOX_{cz} + AOX_r + AOX_s)$$

gdzie:

AOX_n — związki chlorowcoorganiczne naturalnego pochodzenia,

AOX_u — związki chlorowcoorganiczne pochodzące z uzdatniania wody,

AOX_p — związki chlorowcoorganiczne pochodzące ze ścieków przemysłowych,

AOX_{cz} — związki chlorowcoorganiczne pochodzące ze stosowania w gospodarstwach domowych środków czyszczących i piorących zawierających chlor,

AOX_r — związki chlorowcoorganiczne pochodzące ze splotu powierzchniowego (stosowanie pestycydów w rolnictwie, depozyty atmosferyczne),

AOX_s — związki chlorowcoorganiczne pochodzące z infiltracji ze składowisk odpadów zlokalizowanych w dolinie rzeki.

Zakładając, że ilość adsorbowanych związków chlorowcoorganicznych obecnych w wodach powierzchniowych pochodzących z naturalnych źródeł, ze ścieków przemysłowych, opadów atmosferycznych, infiltracji ze składowisk oraz ze środków czystości jest stosunkowo stała w ciągu roku, zaś udział związków pochodzących z rolnictwa jest stosunkowo niewielki w ogólnej ilości związków chlorowcoorganicznych, to przyjmując sumę związków pochodzących z tych źródeł za wielkość stałą (P) równanie można zapisać następująco:

$$AOX = f(AOX_u + P),$$

i wnioskować obserwowana zmienność sezonowa w stężeniu AOX w badanych wodach Neru jest przede wszystkim uwarunkowana sezonową zmiennością wielkości ładunków związków chlorowcoorganicznych pochodzących z procesu uzdatniania wód.

Wnioski

1. Wody Neru w Rzgowie, powyżej miejsca zrzutu ścieków należą do wód słabo zanieczyszczonych adsorbowanymi związkami chlorowcoorganicznymi.

2. Odprowadzanie do Neru ścieków z Łodzi powoduje wielokrotny wzrost stężenia AOX w rzece, ze względu na bardzo mały przepływ wody w rzece, w porównaniu do ilości odprowadzanych ścieków.

3. W okresie jesieni wody Neru charakteryzowały się wyższą zawartością AOX w porównaniu do zimy.

4. Zawartości związków chlorowcoorganicznych wyrażonych jako parametr AOX w uzdatnionych wodach oraz w

wodach Neru, poniżej miejsca odprowadzania ścieków były zbliżone

5. Najważniejszym źródłem związków chlorowcoorganicznych obecnych w wodach Neru jest odprowadzanie zużytych wód uzdatnianych przez proces chlorowania.

Literatura

- ADAMCZYK A. & WITCZAK S. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. 2. Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa: 437–439.
- ASPLUND G. & GRIMVALL A. 1991 — Organohalogens in nature. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1346–1350.
- BELLOK A. 1997 — Parametr grupowy AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia wód związkami chlorowcoorganicznymi. *Prz. Geol.*, 45: 509–512.
- BONN B. 1998 — Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 729–734.
- DOJLIDO J. & ZBIEĆ E. 1997 — Metoda oznaczania kwasów halogenooctowych w wodzie. *Konf. „Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach” Symp. PZH, Warszawa 28 października.*
- DROŻDŻYK A., MALINOWSKI T. & KUBIAK M. 1997 — Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim w 1996. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa.
- FATTORE E., BENFENATI E., MARIANI G. & FANELLI R. 1997 — Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Sci. Technol.*: 31: 1777–1784.
- FROESE K. & HUTZINGER O. 1997 — Mechanisms of the formation of polychlorinated benzenes and phenols by heterogeneous reactions of C2 aliphatics. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 542–547.
- HONRATH R., SWEET C. & PLOUFF C. 1997 — Surface exchange and transport processes governing atmospheric PCB levels over Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 842–852.
- HÜTTER L. A. 1994 — Wasser und Wasseruntersuchung. Salle + Sauerlander, Frankfurt a/M: 105–125.
- JOHNSON J. 1995 — Dioxin Risk: Are we sure yet? *Environ. Sci. Technol.*, 29: 24–25A.
- JUTTNER I., HENKELMANN B., SCHRAMM K., STEINBERG C., WINKLER R., KETTRUP A. 1997 — Occurrence of PCDD/F in dated lake sediments of the Black Forest, south-western Germany. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 806–812.
- KEEFE D.J., FOX C., CONYERS B. & SCULLY F.E. 1997 — Chloramines VI. Chlorination of glycyphenylalanine in Model Solutions and in a wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1973–1978.
- KJELLER L. & RAPPE C. 1995 — Time trends in levels, patterns and profiles for polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans, and biphenyls in sediment core from the Baltic Proper. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 346–355.
- LUTHE C.E. 1998 — Progress in reducing dioxins and AOX: A Canadian Perspective. *Chemosphere*, 36: 225–229.
- MACDONALD R., IKONOMOU M. & TATON D. 1998 — Historical inputs of PCDDs, PCDFs, and PCBs to a British Columbia Interior Lake: The effect of environmental controls on pulp mill emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 331–337.
- NAMIEŚNIK J. & JAŚKOWSKI J. 1995 — Zarys Ekotoksykologii. EKO-Pharma. Gdańsk.
- SADOWSKI S. 1997 — Występowanie i znaczenie substancji rakotwórczych w wodach. *Mat. Konf. „Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach”*. Warszawa 28 października 1997.
- SCHULZ S. & HAHN H.H. 1998 — Generation of halogenated organic compounds in municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, 37: 303–309.
- STERN G., HALSALL C., BARRIE L., MUIR D., FELLIN P., ROSENBERG B., ROVINSKY F., KONONOV E. & PASTUHOV D. 1997 — Polychlorinated biphenyls in Arctic air. A. Temporal and spatial trends: 1992–1994. *Environm., Sci. Technol.*, 31: 3619–3628.