



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Wydział Inżynierii Środowiska i

Energetyki

Instytut Inżynierii Środowiska

i Instalacji Budowlanych



AUTOREFERAT

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Aleksandra Makala

***Intensyfikacja procesu sztucznej infiltracji w aspekcie usuwania
makro i mikrozanieczyszczeń z wód powierzchniowych***

Dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych

Dyscyplina naukowa: inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Promotor: *dr hab. inż. Joanna Jeż-Walkowiak, prof. PP*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Małgorzata Komorowska-Kaufman*

Poznań, 2026 r.

Spis treści

1. WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	3
2. WYKAZ POZOSTAŁEGO DOROBKU DOKTORANTA	4
3. WPROWADZENIE I MOTYWACJA ROZPRAWY	6
4. CEL, TEZY I ZADANIA BADAWCZE	9
5. ZAKRES I METODYKA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ	10
5.1 Terenowa instalacja badawcza	10
5.2. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 1 - Wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych sztucznej infiltracji	11
5.3. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 2 - Określenie efektywności usuwania makrozanieczyszczeń i zanieczyszczeń mikrobiologicznych w procesie sztucznej infiltracji	13
5.4. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 3 - Określenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji	15
5.5. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 4 - Określenie kluczowych czynników i parametrów wpływających na intensyfikację procesu wstępnego uzdatniania wody na ujęciu infiltracyjnym	17
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	18
7. WNIOSKI	41
8. LITERATURA	44

1. WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- A1** Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Michałkiewicz M., **Makala A.**, Sozański M.; *Redefining the purpose, goals and methods of disinfection in contemporary water supply systems*, Archives of Environmental Protection- 2020, vol. 46, no. 1, s. 85-92; DOI: 10.24425/aep.2020.132529; Impact Factor: 1.4, 100 pkt MNiSW;
- A2** Cierniak D., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., **Makala A.**, Wyrwas B.; *Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process*, Desalination and Water Treatment, 2020, DOI:10.5004/dwt.2020.25738; Impact Factor: 1.254, 100 pkt MNiSW;
- A3** **Makala A.**; *Stabilność chemiczna wody na etapach jej uzdatniania ze szczególnym uwzględnieniem infiltracji. Część 1*, Technologia Wody- 2020, nr 5(73), s. 12-14; 5 pkt MNiSW;
- A4** **Makala A.**, Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Strykowska A., Zembrzuska J.; *Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during treatment of surface water*; Energies - 2021, vol. 14, no. 24, s. 8406-1-8406-12; DOI: 10.3390/en14248406; Impact Factor: 3.252, 140 pkt MNiSW;
- A5** Jeż-Walkowiak J., **Makala A.**, Mądrecka-Witkowska B., Michałkiewicz M., Kolwicz N.; *Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake*; Desalination and Water Treatment - 2021, vol. 226, s. 62-76; DOI: 10.5004/dwt.2021.27264; Impact Factor:1.273, 100 pkt MNiSW;
- A6** **Makala A.**, Polowczyk E., Szeplińska K., Jeż-Walkowiak J.; *Stabilność chemiczna wody po procesie infiltracji. Część 2*, Technologia Wody- 2021, nr 1(75), s. 20-23; 5 pkt MNiSW;
- A7** Antos J., Zembrzuska J., Jeż-Walkowiak J., **Makala A.**, Ginter-Kramarczyk D., Kruszelnicka I., Uwimpaye F.; *Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznan by Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics*; Water - 2023, vol. 15, iss. 15, s. 2716-1-2716-16; DOI: 10.3390/w15152716; Impact Factor: 3.4; 100 pkt MNiSW
- A8** **Makala A.**, Uwimpaye F., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Strykowska A., Cierniak D., Machnicka V., Wyrwas B.; *Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from*

surface waters; Desalination and Water Treatment - 2023, vol. 315, s. 190-204;
DOI: 10.5004/dwt.2023.30126; Impact Factor: 1.1; 100 pkt MNiSW;

- A9** Uwimpaye F., **Makala A.**, Kolwicz N., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J.; *Warunki hydrogeologiczne ujęcia infiltracyjnego i ich wpływ na efekty usuwania związków organicznych w procesie infiltracji*; Gaz, Woda i Technika Sanitarna- 2024, s. 2- 8;
DOI: 10.15199/17.2024.6.1; 20 pkt MNiSW.

2. WYKAZ POZOSTAŁEGO DOROBKU DOKTORANTA

Rozdziały:

- B1** Huszla K., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., **Makala A.**, Cierniak D., Wyrwas B., *Usuwanie związków powierzchniowo czynnych z wód powierzchniowych w procesie sztucznej infiltracji*, W: 62. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6 września 2019, Kampus Politechniki Warszawskiej : Książka abstraktów / red. Agnieszka Adamczyk-Woźniak, Anna Maria Dąbrowska, Robert Nowakowski - Warszawa, Polska: Polskie Towarzystwo Chemiczne, 2019 - s. 608;
- B2** Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Krzyżaniak A., **Makala A.**, Zembruska J., *Wpływ sztucznej infiltracji na usuwanie antybiotyków w procesie uzdatniania wody powierzchniowej*, W: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019 : materiały konferencyjne, red. Wojciech Smulek (WTCH): Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 51.
- B3** Antos J., **Makala A.**, Zembruska J., Jeż-Walkowiak J., Ginter-Kramarczyk D., Kruszelnicka I., *Analysis of contamination of the Warta River by selected drugs*; W: 3rd International Conference: Strategies toward Green Deal Implementation - Water, Raw Materials & Energy: abstract book / red. Marzena Smol - Kraków, Polska : Publishing House Mineral and Energy Economy Research Institute Polish Academy of Sciences, 2022 - s. 139.

Konferencje:

- C1** Konferencja Warszawa, 2-6 września 2019, 62. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Kampus Politechniki Warszawskiej

Sesja posterowa: Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process.

- C2** Konferencja: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019 r., Poznań.

Sesja posterowa: Impact of artificial infiltration on the removal of antibiotics in the treatment of surface water.

- C3** Konferencja: IWA Polish Young Water Professional Conference 12-14.02.2020, Warszawa.

Sesja posterowa: Impact of artificial infiltration on the removal of pharmaceuticals in the treatment of surface water.

- C4** Konferencja: IWA Conference WWRR, Poznan 10-13.04.2022, IWA Wastewater, Water and Resource Recovery.

Wygłoszenie referatu: Variability of microbiological parameters and chlorophyll a in the artificial infiltration intake of a river water.

- C5** Konferencja: XVIII Konferencja Naukowo-Techniczna: Woda-Ścieki-Człowiek-Środowisko, Licheń 11-13.03.2020 r.

Wygłoszenie referatu: Badania technologiczne procesu infiltracji na ujęciu wody Dębina w Poznaniu- wstępne wyniki z terenowej instalacji badawczej.

3. WPROWADZENIE I MOTYWACJA ROZPRAWY

Cykl artykułów przedstawionych jako osiągnięcie stanowiące podstawę do uzyskania stopnia doktora pt:

Intensyfikacja procesu sztucznej infiltracji w aspekcie usuwania makro i mikrozanieczyszczeń z wód powierzchniowych

dotyczy możliwości intensyfikacji osiąganych efektów w procesie sztucznej infiltracji w aspekcie usuwania makro i mikrozanieczyszczeń z wód powierzchniowych.

Sztuczna infiltracja jest procesem, podczas którego dochodzi do zasilania warstw wodonośnych wód podziemnych wodami powierzchniowymi poprzez stawy infiltracyjne i wymuszenie przepływu przez dno stawu i dalej przez grunt do studni ujmujących wodę po infiltracji. W XIX wieku w Europie i USA zaczęto stosować technikę sztucznego wzbogacania wód podziemnych. W 1810 r. w Anglii po raz pierwszy wykorzystano proces infiltracji w celu przygotowania wody do celów spożywczych. Od tamtego czasu do dzisiaj stosuje się ten proces jako pierwszy etap oczyszczania w systemach uzdatniania wody dla dużych miast [1], [2].

Miejsce prowadzonych badań w ramach doktoratu było ujęcie infiltracyjne Dębina w Poznaniu, którego historia sięga początku XX wieku. W 1902 roku wykonano 20 pierwszych studni wierconych wzdłuż rzeki Warty. Ujęcie które przypomina obecny kształt, zaprojektowano i wykonano w okresie 1921- 1964. W latach 1999- 2002 przez ujęcie została wybudowana autostrada A2, co doprowadziło do wycięcia pasa ujęcia o szerokości 530 m i trwałym zlikwidowaniu części stawów infiltracyjnych o łącznej powierzchni 60 200 m² oraz 67 studni [3], [4], [5]. Po tych zmianach wzrosło zainteresowanie intensyfikacją pracy ujęcia co przyczyniło się do podjęcia tego tematu w doktoracie.

W ostatnich latach obserwuje się ponowne zainteresowanie budową ujęć infiltracyjnych z wykorzystaniem sztucznej infiltracji. Wynika to m.in. z faktu, że w skali globalnej kurczą się zapasy wody podziemnej, która jest najcenniejszym źródłem do produkcji wody pitnej [A5].

Proces sztucznej infiltracji składa się z kilku etapów oczyszczania. Pierwszy etap to retencja wód rzecznych w stawie infiltracyjnym. W drugim etapie następuje filtracja wody przez naturalną membranę mineralno-biologiczną utworzoną na dnie stawu infiltracyjnego, następnie, w trzecim etapie, zachodzi infiltracja – przepływ wody przez strefę napowietrzania w gruncie i dalej przepływ przez warstwę wodonośną – warstwę saturacji [6], [A5]. Długi czas retencji w gruncie sprawia, że następuje wysokoefektywne usuwanie z wód powierzchniowych zanieczyszczeń geogenicznych oraz antropogenicznych.

Rozwój przemysłu, rolnictwa i zmiana stylu życia doprowadza do pogłębiającej się degradacji środowiska. W wodach powierzchniowych obserwuje się znaczny wzrost zanieczyszczeń antropogenicznych, które mogą być klasyfikowane, ze względu na stężenia w jakich występują w wodach, na makrozanieczyszczenia i mikrozanieczyszczenia. Do makrozanieczyszczeń determinujących technologię uzdatniania wód powierzchniowych do celów spożywczych należą:

- związki organiczne, podwyższające OWO, ChZT, w tym związki humusowe powodujące barwę,
- mętność,
- zawiesina,
- żelazo i mangan w przypadku wód infiltracyjnych,

Obecność w wodach naturalnych mikrozanieczyszczeń wzrasta systematycznie. Źródłem występowania mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym jest przemysł, nieefektywne oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych i złe zagospodarowanie odpadów. Mimo bardzo niskich stężeń rzędu mikrogramów i nanogramów, obecność mikrozanieczyszczeń (w tym środków ochrony roślin, detergentów, pochodnych kosmetyków, a także farmaceutyków [7], [8], [9], metali ciężkich, surfaktantów), stwarza ogromne zagrożenie dla zdrowia ludzi, żywych organizmów oraz ogólnie dla środowiska. Udział środków niebezpiecznych w wodach powierzchniowych nadal rośnie. Badania dowodzą, że w ciągu ostatnich dwudziestu lat Europa Zachodnia stała się największym użytkownikiem detergentów [10], [11]. W roku 2000 roczna produkcja surfaktantów na całym świecie wynosiła 7 milionów ton, w następnych latach nastąpił dalszy wzrost produkcji [A2, A8].

Z kolei przemysł farmaceutyczny uznaje się za najbardziej rozwijającą i dochodową gałąź przemysłu [12]. Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) to grupa środków farmaceutycznych stosowana w bardzo dużych ilościach, których większość jest dostępna bez recepty [A4]. NLPZ obejmują ibuprofen, naproksen, ketoprofen i paracetamol. W wyniku zwiększonego spożycia, w ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost poziomu stężeń tych środków w wodach powierzchniowych [13], [14], [15], [16].

Mikrozanieczyszczenia często wykazują wysoką toksyczność [A2, A4, A5, A8] i wymagają odpowiednich, natychmiastowych reakcji, działań i zapobiegania, stąd też wiele z nich stanowi tzw. „emerging contaminants”- co w rozumieniu prawa oznacza „substancje lub grupy substancji, które są toksyczne, trwałe i podatne na bioakumulację, oraz inne substancje lub grupy substancji, których poziom osiąga stan niepokojący” [Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo Wodne Dz.U.2017 poz. 1566, Rozdział 2, Art.16, pkt 56].

W celu usunięcia makro i mikrozanieczyszczeń wymagane jest zastosowanie zaawansowanych procesów technologicznych uzdatniania wód. Nowoczesne systemy technologiczne to wieloprosesowe ciągi technologiczne, tworzące systemy wielostopniowych barier [A1, A8], składających się z kilku procesów, najczęściej:

- bariera nr I- koagulacja, sedymentacja i filtracja pospieszna; Bariera ta odpowiedzialna jest za usuwanie drobnodyspersyjnych substancji organicznych takich jak plankton, humus, glony, koloidy, a także doprowadza do usunięcia mikroorganizmów; zmniejsza mętność do wartości $\leq 0,1 \div 1,0$ NTU, barwę do $\leq 5 \div 15$ mg Pt/L.

- bariera nr II- procesy utleniania chemicznego oraz filtracji ze złożem na węglu aktywnym; Przyczynia się do spadku ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego do poziomu gwarantującego skuteczność dezynfekcji wody zachodzącej w barierze nr III. Dodatkowo zmniejsza ilość mikroorganizmów w wodzie.
- bariera nr III - dezynfekcja, konserwacja i stabilizacja chemiczna wody.

Wyniki badań wskazują, że proces sztucznej infiltracji może być uznany za I barierę w uzdatnianiu wód powierzchniowych, opartą na procesach naturalnych zachodzących w czasie przepływu wody w gruncie, efektywnie zmniejszającą zawartość makro i mikrozanieczyszczeń w ujmowanej wodzie [A2, A4, A5 A8].

W cyklu artykułów poddano ocenie efekty i możliwość intensyfikacji usuwania z wód powierzchniowych (ujmowanych metodą sztucznej infiltracji) mikroorganizmów, związków organicznych, żelaza i manganu, mikrozanieczyszczeń – wybranych farmaceutyków i surfaktantów. Określony zakres badań i zastosowana metodyka pozwoliła na ocenę i charakterystykę procesu sztucznej infiltracji jako wstępnej, pierwszej bariery systemu zaopatrzenia w wodę w kierunku usuwania nie tylko makro ale również mikrozanieczyszczeń.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia odnosi się do listy obserwacyjnej substancji lub związków wzbudzających zainteresowanie ze względu na szkodliwość dla zdrowia i środowiska. Dotyczy to farmaceutyków, substancji zaburzających gospodarkę hormonalną i mikroplastiki. Do listy obserwacyjnej dodaje się substancje które mogą wystąpić w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi i potencjalnie mogłyby stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka.

Dyrektywa informuje, że w przypadku gdy będzie to konieczne w świetle identyfikacji zagrożeń, państwa członkowskie powinny monitorować substancje szkodliwe, które uznały za istotne, takie jak azotany, pestycydy lub farmaceutyki określone w dyrektywie 2000/60/WE, jeśli ich obecność w obszarze zasilania jest pochodzenia naturalnego lub jeśli otrzymają od dostawców wody informacje o nagłym wzroście stężenia w wodzie surowej określonego parametru.

Z punktu widzenia przedstawionych przepisów prawnych dotyczących ochrony środowiska i jego wpływu na zdrowie ludzi a także zasady zrównoważonego rozwoju uzasadnionym było podjęcie tematu intensyfikacji metod ujmowania i uzdatniania wody pod kątem usuwania z niej związków organicznych, w tym mikrozanieczyszczeń.

Uwzględnienie w zakresie badań farmaceutyków i surfaktantów jest zgodne z kierunkiem rozwoju technologii wody wyznaczonym przez nową Dyrektywę Wodną.

4. CEL, TEZY I ZADANIA BADAWCZE

Proces sztucznej infiltracji wykorzystuje naturalne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne prowadzące do wysokoefektywnego wstępnego oczyszczania wody. W czasie przepływu wody przez grunt zachodzą procesy filtracji, adsorpcji, wymiany jonowej oraz biodegradacji. Procesy te zachodzą z różną intensywnością w zależności od warunków hydrogeologicznych i eksploatacyjnych ujęcia, fazy cyklu pracy stawu oraz warunków fizykochemicznych ośrodka wodnego.

Ta różnorodność procesów i czynników wpływających na efekty infiltracji może być podstawą dla sformułowania programu badawczego nad metodyką projektowania i eksploatacji sztucznej infiltracji z wykorzystaniem uwarunkowań hydrogeologicznych dla intensyfikacji usuwania z ujmowanej wody powierzchniowej makro i mikrozanieczyszczeń.

Celem badań było określenie parametrów i czynników decydujących o wysokiej efektywności procesu sztucznej infiltracji i tym samym określenie możliwości intensyfikacji zjawisk sprzyjających usuwaniu makro i mikrozanieczyszczeń z ujmowanej wody powierzchniowej.

W oparciu o wyznaczony cel pracy sformułowano następujące tezy:

Teza 1

Proces sztucznej infiltracji posiada właściwości wszystkich trzech podstawowych barier technologicznych realizowanych na różnym poziomie efektywności zwiększając bezpieczeństwo i stabilność całego systemu technologicznego uzdatniania ujmowanej wody powierzchniowej.

Teza 2

Droga infiltracji jest reaktorem fizyczno-chemiczno-biologicznym, którego działanie prowadzi do wysokoefektywnego oczyszczania infiltrującej wody w aspekcie usuwania związków organicznych oraz makro i mikrozanieczyszczeń.

Teza 3

Istnieją czynniki i parametry (dotyczące eksploatacji stawów infiltracyjnych, warunków hydrogeologicznych i jakości wody powierzchniowej) w szczególny sposób wpływające na efekty procesu sztucznej infiltracji, których odpowiedni dobór umożliwia intensyfikację tego procesu.

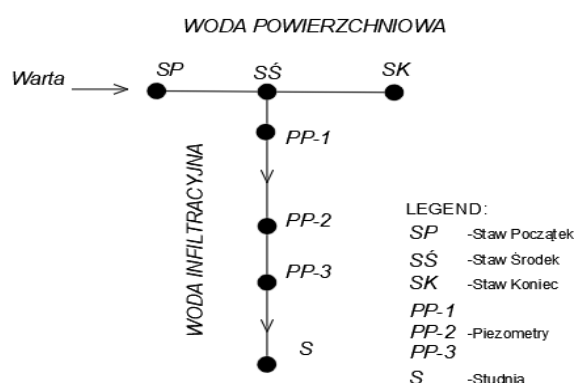
Na potrzeby udowodnienia postawionych tez, sformułowano następujące zadania badawcze realizowane na terenowej instalacji badawczej zlokalizowanej na ujęciu infiltracyjnym:

1. Wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych sztucznej infiltracji,
2. Określenie efektywności usuwania makrozanieczyszczeń i zanieczyszczeń mikrobiologicznych w procesie sztucznej infiltracji,
3. Określenie efektywności usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji
4. Określenie kluczowych czynników i parametrów wpływających na intensyfikację procesu wstępnego oczyszczania wody na ujęciu infiltracyjnym.

5. ZAKRES I METODYKA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

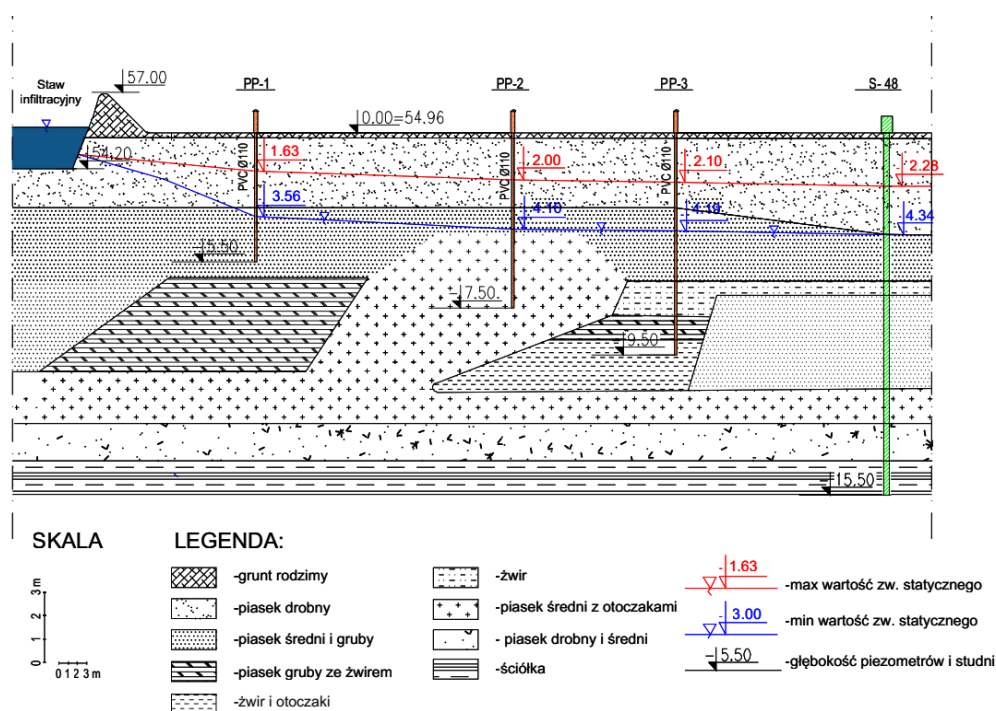
5.1 Terenowa instalacja badawcza

Badania opisane w cyklu publikacji były prowadzone w latach 2018-2021 na ujęciu infiltracyjnym Dębina w Poznaniu na terenowej instalacji badawczej (Rys.1). Podczas badań prowadzono monitoring jakości wody powierzchniowej i infiltrującej oraz parametrów hydrogeologicznych. Instalacja terenowa umożliwiała pomiary i pobór wody z 8 punktów: rzeka Warta, staw infiltracyjny nr 9/10, w części początkowej, środkowej i końcowej, piezometry (PP1, PP2 i PP3) oraz studnia lewarowa. Piezometry zlokalizowane są prostopadle do brzegu stawu infiltracyjnego łącząc jego brzeg z jedną ze studni lewarowych nr S-48 [A2- A9].



Rys.1. Schemat terenowej instalacji badawczej na ujęciu Dębina z punktami poboru [A5].

Przekrój podłużny instalacji terenowej przedstawiono na Rys.2. Głębokości piezometrów wynoszą odpowiednio 5,5; 7,5 i 9,5 m (Rys.2).



Rys.2. Przekrój podłużny instalacji terenowej na ujęciu Dębina w Poznaniu [A2-A9].

Odległości między brzegiem stawu, a każdym z punktów pomiarowych zostały przedstawione w tabeli nr 1.

Tab.1. *Odległość punktów pomiarowych od brzegu stawu infiltracyjnego [A2, A5, A6, A8].*

Punkty pomiarowe	Odległość od stawu, [m]
PP-1	18.00
PP-2	45.50
PP-3	62.90
S-48	85.90

5.2. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 1 - Wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych sztucznej infiltracji

Do wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych posłużyły:

- wyniki pomiarów wysokości zwierciadeł w punktach pomiarowych terenowej instalacji badawczej (Rys.2),
- wyniki pomiarów temperatury wody na drodze przepływu infiltrującej wody,
- badania granulometryczne próbek z głębokości gruntu uzyskanych podczas odwiertów piezometrów,
- wzory i modele matematyczne.

Podstawą do wyznaczenia parametrów hydrogeologicznych instalacji badawczej były dane empiryczne i wzory teoretyczne. Posłużono się dwoma metodami: pierwszą opartą na pomiarach bezpośrednich, a drugą obliczeniową z wykorzystaniem parametrów granulometrycznych gruntu warstwy wodonośnej.

Pomiar poziomu zwierciadeł i temperatury wody w piezometrach

Pomiary temperatury i poziomu zwierciadeł naterenowej instalacji badawczej wykonywano co 2- 4 tygodnie w latach 2019- 2020. Poziom zwierciadeł mierzono za pomocą sondy tzw. świstawki. Temperaturę mierzono około 2 m pod poziomem zwierciadła.

Parametry granulometryczne gruntu:

Parametry granulometryczne ustalono na podstawie analizy sitowej próbek gruntu pobranych z głębokości podczas wiercenia piezometrów.

Empiryczna metoda wyznaczania czasu retencji wody w gruncie

Empiryczne wyznaczenie czasu retencji wody w gruncie podczas przepływu pomiędzy punktami pomiarowymi polegało na analizie zmian temperatury wody w gruncie na trasie jej przepływu. W tym celu na odcinku od stawu infiltracyjnego 9/10 do studni S-48 wyznaczono

wielomianowe linie trendu zmian temperatury wody dla poszczególnych punktów. Następnie wskazano czas, w którym temperatura wody osiągała ekstrema w punktach pomiarowych. Na podstawie minimalnych i maksymalnych temperatur wody infiltrującej obliczono czas przetrzymania wody w gruncie jako okresy czasu pomiędzy występującymi ekstremami w kolejnych punktach pomiarowych na drodze przepływu wody.

Obliczenia czasu retencji w gruncie

Do obliczenia teoretycznego czasu retencji t w gruncie zastosowano wzór:

$$t = L / v, [d] \quad (1)$$

w którym:

L - odległość między punktami pomiarowymi instalacji terenowej, w których dokonujemy pomiaru zwierciadła wody [m] (tab.1.),

v - prędkość filtracji [m/d] obliczona na podstawie wzoru prawa Darc'y:

$$v = k \cdot I = k \cdot \frac{\Delta h}{L}, [m/s] \quad (2)$$

w którym:

I - spadek hydrauliczny wyznaczony na podstawie pomiarów zwierciadeł w punktach pomiarowych,

k - współczynnik filtracji, m/s,

Δh - strata ciśnienia podczas przepływu wody na odcinku pomiarowym o długości L .

Do obliczenia współczynnika filtracji – k zastosowano:

1. Wzór Hazena - stosowany do obliczania współczynnika filtracji (k) dla gruntów niespoistych (sypkich) o średnicy miarodajnej $0,1 \text{ mm} \leq d_{10} \leq 3,0 \text{ mm}$ i o wskaźniku równouziarnienia $U = d_{60}/d_{10} < 5$

$$k = C \cdot (d_{10})^2, [m/d] \quad (3)$$

w którym:

d_{10} - średnica miarodajna, wyznaczona na podstawie analizy sitowej,

C - współczynnik empiryczny zależny od porowatości, określany za pomocą wzoru:

$$C = 400 + 40(n-26) \quad (4)$$

w którym n to porowatość [%] obliczona na podstawie gęstości objętościowej szkieletu gruntowego (ρ_d) wyznaczonej w badaniu laboratoryjnym.

2. Uproszczony wzór Hazena

$$k = 0,0116 (d_{10})^2 [m/d] \quad (5)$$

3. Wzór Seelheima

$$k = 0,357 (d_{50})^2 [m/d] \quad (6)$$

d_{50} - średnica miarodajna, poniżej której zawartość ziaren wynosi 50% masy gruntu.

Powyższe wzory zakładają temperaturę wody równą 10 °C. W obliczeniach uwzględniono wpływu temperatury stosując następujący wzór:

$$k_t = k(0,7 + 0,03 \cdot t) \quad (7)$$

w którym:

k_t – skorygowana wartość współczynnika filtracji, t -temperatura wody, k - współczynnik filtracji obliczony ze wzoru podstawowego [A9].

5.3. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 2 - Określenie efektywności usuwania makrozanieczyszczeń i zanieczyszczeń mikrobiologicznych w procesie sztucznej infiltracji

Efektywności usuwania makrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji wyznaczono na podstawie badań jakości wody pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej (Rys.1).

Badania na ujęciu Dębina w Poznaniu były wykonywane w latach 2018-2022. Pobór wody następował raz w miesiącu w okresie od października 2018 r. do marca 2020 r. W marcu 2020 r. w Polsce rozpoczął się okres pandemii COVID-19, z tego względu badania zostały wstrzymane do lipca 2020 r. Następnie kontynuowano prowadzenie badań w okresie lipiec-październik 2020 r. Ponowny wzrost zachorowań spowodował kolejną przerwę w badaniach do maja 2021 r.

Badania terenowe obejmowały pobór wody ze wszystkich punktów pomiarowych (Rys.1, 2). Pobór próbek wody do badań z rzeki Warty oraz ze stawu infiltracyjnego odbywał się z warstwy podpowierzchniowej (około 30-50 cm pod lustrem wody) za pomocą teleskopowego wsięgnika. Bezpośrednio do jałowej butelki pobierano wodę do analiz mikrobiologicznych. Dodatkowo pobierano 7 L wody na pozostałe oznaczenia laboratoryjne. Pobór wody z piezometrów i ze studni odbywał się za pomocą pompy głębinowej. Przed poborem próby do analiz odpompowywano 2 objętości wody stojącej w piezometrze [A5]. Na ujęciu wykonywano pomiary temperatury, potencjału redox, pH, stężenia tlenu w każdym punkcie badawczym za pomocą wielofunkcyjnego urządzenia CX- 705 (Elmetron), [A5].

Badania laboratoryjne, wykonywane w laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych na Politechnice Poznańskiej, obejmowały analizy mikrobiologiczne, zawartości związków organicznych (OWO, ChZT-KMnO₄), żelaza, manganu, barwy, mętności, azotu, fosforu, ortofosforanów, tlenu rozpuszczonego, zasadowości ogólnej, wolnego CO₂.

Parametry mikrobiologiczne

Prowadzona podczas badań analiza bakteriologiczna wody zasilającej i infiltracyjnej obejmowała oznaczanie ogólnej liczby bakterii mezofilnych w 1 ml próbki wody (hodowla w 36±2°C przez 48h), psychrofilnych w 1 ml próbki wody (hodowla w 20±2°C przez 72h), bakterii grupy coli

w 100 ml próbki wody (hodowla w $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 24-48h), *Escherichia coli* w 100 ml próbki wody (hodowla w 44°C przez 24-48h) oraz paciorkowców kałowych (*Enterococcus*) w 100 ml próbki wody (hodowla w $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 24-48h). Bakterie mezofilne i psychrofilne badano metodą posiewu wgłębnego (metodą płytkową) na agarze odżywczym, bakterie grupy coli i *Escherichia coli* metodą filtracji membranowej na agarze Endo FM, natomiast paciorkowce kałowe metodą filtracji membranowej na podłożu Slanetza i Bartleya (Slanetz and Bartley Medium – *Enterococcus* Agar) [A5].

Analizy bakteriologiczne wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami (Tabela 2).

Tab.2. Metody oznaczania poszczególnych wskaźników bakteriologicznych.

Wskaźnik jakości wody	Stosowana metodyka
Liczba bakterii mezofilnych i psychrofilnych	PN-EN ISO 6222:2004
Liczba bakterii grupy coli	PN-EN ISO 9308-1:2014 -12 PN-EN ISO 9308-1:2014 -12/A1:2017-04
Liczba <i>Escherichia coli</i>	PN-EN ISO 9308-1:2014 -12 PN-EN ISO 9308-1:2014 -12/A1:2017-04
Liczba paciorkowców kałowych (<i>Enterococcus</i>)	PN-EN ISO 7899-2:2004

Związki organiczne

Podczas badań wykonywana była analiza ogólnych wskaźników zawartości związków organicznych w badanej wodzie takich jak OWO, ChZT-KMnO₄, BZT₅, barwa.

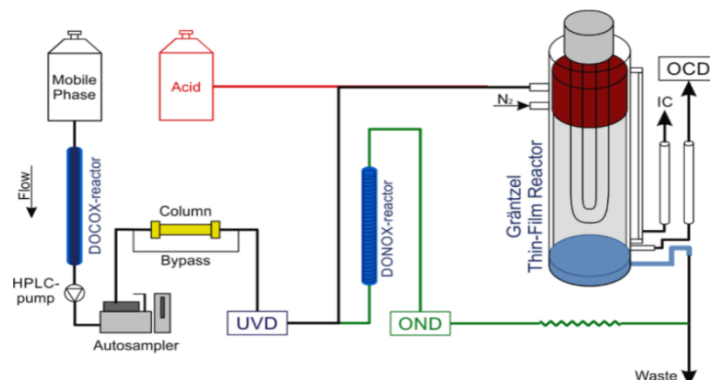
Oznaczenie ogólnego węgla organicznego wykonano za pomocą analizatora TOC/TN Multi N/C 3100 firmy Analytik Jena, Niemcy. Do określenia stężenia ogólnego węgla organicznego zastosowano metodę różnicową, która polega na analizie całkowitej zawartości węgla w próbce zarówno organicznego jak i nieorganicznego oraz węgla wolnego (TC). W tej metodzie oznaczany jest wszelki nieorganiczny węgiel zawarty w węglanach, wodorowęglanach oraz w rozpuszczonym CO₂ (IC). Zawartość ogólnego węgla organicznego w próbce (TOC) jest wyznaczana z różnicy TOC= TC- IC. Analizy zawartości związków organicznych wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami (Tabela 3).

Tab.3. Metody oznaczania poszczególnych wskaźników jakości wody.

Wskaźnik jakości wody	Stosowana metodyka
Ogólny węgiel organiczny	PN-EN 1484
Utlenialność z KMnO ₄	PN-EN ISO 8467:2001
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT ₅	PN-EN ISO 5815-1:2019-12
Barwa	PN – EN ISO 7887:2012

W dwóch seriach pomiarowych wykonano również analizę frakcji związków organicznych metodą LC-OCD z wykorzystaniem aparatu do chromatografii cieczerwowej z detekcją węgla organicznego (Rys.3).

Próbki wody z dnia 2.10.2018 r. oraz 9.07.2019 r. zostały wysłane i przeanalizowane na Uniwersytecie Waterloo w Kanadzie. Wspomniana wyżej metoda polega na wydzieleniu z naturalnej materii organicznej obecnej w wodzie, pięciu grup– frakcji związków organicznych, w zależności od ich masy cząsteczkowej. Frakcje obejmują: biopolimery, drobnocząsteczkowe substancje neutralne, drobnocząsteczkowe kwasy humusowe, związki humusowe [C4, C5].



Rys.3. Schemat działania aparatury chromatografii cieczerwowej do detekcji frakcji związków organicznych (wg wytycznych producenta).

Pozostałe oznaczenia chemiczne

W tabeli 4 zamieszczono metodyki pozostałych oznaczeń chemicznych.

Tab.4. Metody oznaczanie poszczególnych wskaźników jakości wody.

Wskaźnik jakości wody	Stosowana metodyka
Żelazo ogólne, dwu i trójwartościowe	PN ISO 6332:2001
Mangan	PN 92/C- 04590/02
Zasadowość ogólna	PN-EN ISO 9963-1
Ortofosforany	PN- EN ISO 6878:2006
Fosfor ogólny	PN- EN ISO 6878:2006
Azot amonowy	PN- ISO 7150-1:2002
Chlorki	PN-ISO 9297:1994

5.4. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 3 - Określenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji

Badania efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji prowadzono w latach 2019-2022, wyłączając czas ograniczonego dostępu do ujęcia podczas pandemii. Przeprowadzono 25 serii analiz zawartości surfaktantów oraz 11 serii badań zawartości niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Podczas 8 serii pomiarowych analizowano stężenia

antybiotyków w próbach wodypobrzanych z instalacji badawczej. Analizowano następujące mikrozanieczyszczenia:

- surfaktanty anionowe i niejonowe [A2, A8, C1],
- niesteroidowe leki przeciwzapalne: ketoprofen, ibuprofen, paracetamol, naproksen [A4, A7, C3, C5],
- antybiotyki: sulfametoksazol i trimetoprim [A7, C2].

Surfaktanty

Analizy surfaktantów przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru UV-Vis V-530 (Jasco, Japonia) z możliwością akwizycji widma w zakresie 200-1100 nm. Widma rejestrowano przy użyciu standardowego komputera PC. Do badań wykorzystano kuwety szklane (10 mm x 10 mm x 30 mm) o długości drogi optycznej 10 mm. Jako sygnał analityczny do oznaczania surfaktantów anionowych przyjęto absorbcję dla długości fali $\lambda_{\max} = 652 \text{ nm}$, natomiast dla surfaktantów niejonowych przyjęto długość fali $\lambda_{\max} = 468 \text{ nm}$.

Do oznaczania anionowych środków powierzchniowo czynnych zastosowano metodę MBAS (Methylene Blue Active Substances). Zawartość niejonowych związków powierzchniowo czynnych oznaczono metodą jodobizmutanową z końcowym pomiarem absorbcji bizmut-tiomocznik (BiAS-tio), z wyizolowaniem analitu na kolumnie SPE (Supelco Discovery DSC-18 LT, 6 ml) [A8, A2].

Farmaceutyki

Metoda analizy NLPZ obejmowała rozdzielanie i zateżanie analitów z próbek wody metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) i na podstawie oznaczenia wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) przy użyciu chromatografu cieczowego UltiMate 3000 RSLC (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) w połączeniu ze spektrometrem masowym API 4000 QTRAP (Biosystems MDS Sciex, Fostermiasto, Kalifornia, Stany Zjednoczone) [A4, A7].

Do oznaczania antybiotyków w badanych wodach opracowano metodę opartą na ekstrakcji do ciała stałego (SPE- solid – phase extraction), z wykorzystaniem kolumnki Oasis HLB z elucją metanolem z dodatkiem wody amoniakalnej z wykorzystaniem techniki chromatografii cieczowej LC MS/MS. Próbkę wody do analizy pobierano z Warty, stawu infiltracyjnego oraz z jednej ze studni ujęcia Dębina (woda infiltracyjna). Antybiotyki oznaczono również w wodzie wodociągowej [C2, A7].

Aby określić efektywność usuwania surfaktantów i farmaceutykówna odcinkach drogi infiltracji zastosowano wzór:

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \quad (8)$$

w którym:

C_1 – stężenie związku na początku odcinka infiltracji,

C_2 – stężenie związku na końcu odcinka infiltracji.

5.5. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 4 - Określenie kluczowych czynników i parametrów wpływających na intensyfikację procesu wstępnego uzdatniania wody na ujęciu infiltracyjnym

Na podstawie interpretacji wyników badań zrealizowanych w zakresie zadań 1-3 określono parametry i czynniki mające decydujący wpływ na efekty sztucznej infiltracji jednocześnie dające możliwość jej intensyfikacji. Do wyznaczenia w/w czynników i parametrów posłużyły zależności efektywności usuwania domieszek i zmniejszania wskaźników jakości infiltrującej wody od parametrów hydrogeologicznych i parametrów eksploatacyjnych ujęcia.

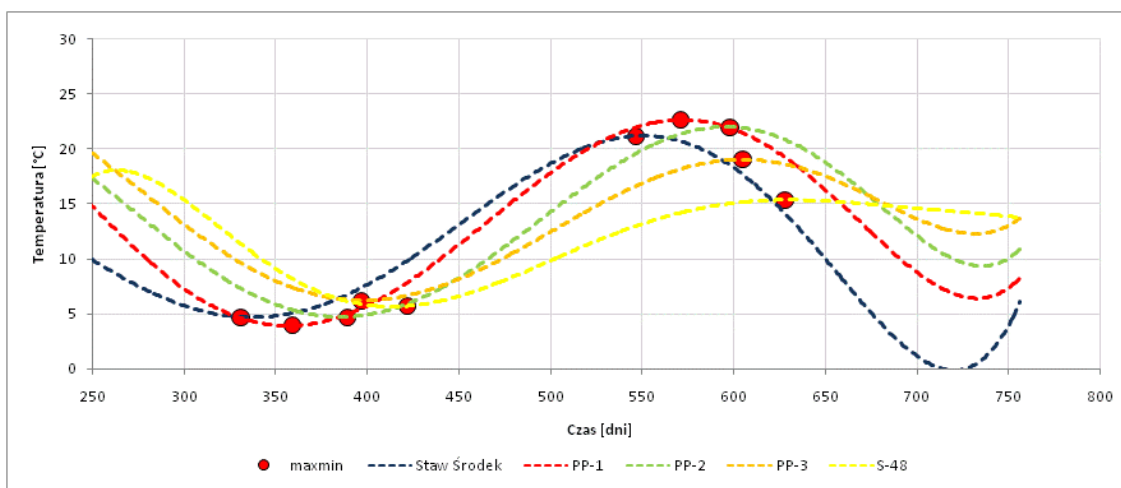
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Interpretację wyników badań wykonano przyjmując za cel udowodnienie tez doktoratu.

Zadanie 1. Wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych sztucznej infiltracji

Empiryczne wyznaczenie czasu retencji wody w gruncie podczas przepływu pomiędzy punktami pomiarowymi polegało na analizie zmian temperatury wody w gruncie na trasie jej przepływu. W tym celu na odcinku od stawu infiltracyjnego 9/10 do studni S-48 wyznaczono wielomianowe linie trendu zmian temperatury wody dla poszczególnych punktów. Następnie wskazano czas, w którym temperatura wody osiągała ekstrema w punktach pomiarowych. Na podstawie minimalnych i maksymalnych temperatur wody infiltracyjnej w punktach pomiarowych obliczono czas przetrzymywania wody w gruncie jako odcinki czasu pomiędzy ekstremami w kolejnych punktach pomiarowych na drodze przepływu wody.

Wykres przedstawiający zmiany temperatury przedstawiono na Rys nr 4. Wykresy zmian temperatury w każdym punkcie pomiarowym mają charakter sinusoidalny. Odległości pomiędzy maksimami krzywych (temperatury latem), a minimami (temperatura zimą) odpowiadają czasom przemieszczenia się fali temperatury i tym samym czasom przepływu wody pomiędzy punktami pomiarowymi. Wyniki przedstawiono w tabeli 5 i 6.



Rys. 4. Zmiana temperatury infiltrującej wody w punktach pomiarowych instalacji badawczej w okresie od lutego 2018 do marca 2020 r.[A4, A8, A9].

Tab.5. Zestawienie wyznaczonych czasów retencji wody w gruncie dla okresu zimowego i letniego [A4, A8, A9].

Odcinek	Okres zimowy - minimalna temperatura				Okres letni - maksymalna temperatura			
	Data	Doba	Temperatura wody	Czas retencji	Data	Doba	Temperatura wody	Czas retencji
	[-]	[d]	[°C]	[d]	[-]	[d]	[°C]	[d]
Staw Środek PP – 1	4.01.2019	331	4,60	28	8.08. 2019	547	21,10	24
	1.02.2019	359	3,90		1.09. 2019	571	22,60	
PP – 1	1.02.2019	359	3,90	30	1.09. 2019	571	22,60	27
PP – 2	3.03.2019	389	4,60		28.09.2019	598	21,90	
PP – 2	3.03.2019	389	4,60	8	28.09.2019	598	21,90	7
PP – 3	11.03.2019	397	6,10		5.10. 2019	605	19,00	
PP – 3	11.03.2019	397	6,10	25	5.10. 2019	605	19,00	23
Studnia S-48	5.04. 2019	422	5,7		28.10.2019	628	15,3	

Tab.6. Zestawienie wyznaczonych wartości średniego czasu retencji wody na poszczególnych odcinkach pomiarowych oraz odległości pomiędzy punktami pomiarowymi [A4, A8, A9].

Odcinek	Średni czas retencji	Odległość pomiędzy punktami pomiarowymi
	[d]	[m]
Staw Środek – P-1	26	18,00
PP-1 – PP-2	28,5	27,50
PP-2 – PP-3	7,5	17,40
PP-3 – Studnia S-48	24	23,00
Suma	86	85,90

Zgodnie z metodyką obliczeniową przedstawioną w pkt 5.2 (metodyka badań) obliczono teoretyczny czas retencji wody [t] w gruncie. W tabeli 7 przedstawiono obliczone wartości czasów retencji na poszczególnych odcinkach instalacji badawczej uwzględniając średnie prędkości przepływu wody przez grunt dla okresu badawczego, uwzględniając wartości współczynnika filtracji obliczone wg stosowanych trzech wzorów Hazena (3), uproszczonego Hazena (5) i Seelheima (6) z uwzględnieniem parametrów granulometrycznych gruntu warstwy wodonośnej.

Tab. 7. Zestawienie obliczonych czasów retencji na poszczególnych odcinkach inst. badawczej [A9].

Odcinek drogi infiltracji	Obliczony czas retencji, [d]		
	Dla k obliczonego wg wzoru Hazena	Dla k obliczonego wg wzoru uproszczonego Hazena	Dla k obliczonego wg wzoru Seelheima
Staw- PP1	5,27	5,45	9,70
PP1-PP2	30,34	31,38	83,97
PP2-PP3	48,17	49,71	80,00
PP3-S48	22,08	22,84	63,89
Suma: staw- S-48	105,85	109,39	237,56

Wartości średnich czasów retencji w gruncie wyznaczone dwoma metodami, metodą pomiaru zmian temperatury wody na drodze infiltracji i metodą obliczeń na podstawie wzorów uwzględniających granulometrię gruntu, dały rozbieżne wyniki. Znaczne różnice uzyskanych wyników średniego czasu retencji występują dla pierwszego odcinka infiltracji od stawu do pierwszego piezometru PP1. Różnica wynika z przyjętego założenia jednorodności gruntu warstwy wodonośnej w obliczeniach dotyczących odcinków pomiarowych. Takie założenie nie uwzględnia oporów przepływu jaki stawia drobnodispersyjna warstwa osadów sedymentujących i kolmatujących dno stawu infiltracyjnego. Pominięcie wpływu warstwy osadów dennych powoduje, że w wyniku obliczeń otrzymano znacznie niższe wartości czasu retencji wody na pierwszym odcinku drogi infiltracji.

Porównywalne wartości czasu przetrzymania wody w gruncie otrzymano stosując oba wzory Hazena do obliczania współczynnika filtracji i metody pomiaru temperatury dla odcinków PP1-PP2 oraz dla ostatniego odcinka PP3-Studnia S-48.

Otrzymane rozbieżności wartości czasów przetrzymania wody w gruncie za pomocą bezpośrednich badań terenowych i obliczeń matematycznych wskazuje na konieczność wykorzystania specjalistycznych programów komputerowych do określenia rzeczywistych charakterystyk przepływów wody w gruncie, które dopasowują wyniki badań teoretycznego czasu przetrzymania do otrzymanego w wyniku pomiarów terenowych. Różnica wyników czasu przetrzymania teoretycznego i rzeczywistego wskazuje na konieczność głębszej analizy modelowej, numerycznej co daje w efekcie możliwość prognozy wystąpienia zaburzeń przepływów w wyniku częściowej kolmatacji gruntu lub występowania nieprzepuszczalnych przewarstwień. Zweryfikowany model hydrologiczny byłby podstawą do określenia kierunków i natężenia migracji zanieczyszczeń co dałoby pełną ocenę efektów sztucznej infiltracji w aspekcie usuwania zanieczyszczeń.

Zadanie 2. Wyznaczenie efektów usuwania makrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji

Efekty infiltracji w usuwaniu makrozanieczyszczeń oceniono pod kątem zmian wartości parametrów fizycznych, chemicznych oraz mikrobiologicznych porównując jakość wody z rzeki z wodą infiltracyjną badaną na różnych etapach drogi infiltracji terenowej instalacji badawczej.

Wyniki badań, które świadczą o wysokiej efektywności procesu sztucznej infiltracji w aspekcie usuwania makrozanieczyszczeń ukazywały się w prezentowanej serii artykułów [A2, A3, A4, A5, A8]. Okres badań podzielono na dwa etapy:

- pierwszy- badania wstępne od stycznia do lipca 2018, punkty pomiarowe: Warta, Staw Początek, Staw Koniec [A5]
- drugi – badania zasadnicze od października 2018 r. do września 2022, punkty pomiarowe Warta, Staw Początek, Staw Koniec, Staw Środek, PP-1, PP-2, PP-3, S-48 [A2, A3, A4, A5, A8]

Zebrane dane podsumowano w tabelach nr 8 i 9.

Tab.8. Wyniki analiz fizykochemicznych wody z pierwszego etapu badań.

Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec
Mętność [NTU]	Min	2,00	2,00	2,00
	Max	15,00	10,00	90,00
	Średnia	8,33	5,75	22,40
	Odchyleniestd	5,96	4,35	38,27
Barwa [mgPt/L]	Min	35,00	35,00	30,00
	Max	50,00	50,00	45,00
	Średnia	40,83	41,25	39,00
	Odchyleniestd	4,92	6,29	6,52
Utlenialność [mgO ₂ /L]	Min	4,60	4,40	4,70
	Max	11,90	10,30	9,70
	Średnia	8,74	8,58	7,78
	Odchyleniestd	2,79	2,81	1,86
Azot amonowy [mgNH ₄ /L]	Min	0,00	0,00	0,00
	Max	0,48	0,49	0,44
	Średnia	0,27	0,31	0,23
	Odchyleniestd	0,22	0,22	0,21
Azot azotynowy [mgNO ₂ /L]	Min	0,050	0,070	0,110
	Max	0,230	0,170	0,360
	Średnia	0,137	0,123	0,180
	Odchyleniestd	0,068	0,041	0,104
Azot azotanowy [mgNO ₃ /L]	Min	0,030	0,010	0,020
	Max	0,060	0,070	0,080
	Średnia	0,043	0,040	0,048
	Odchyleniestd	0,012	0,024	0,024
Ortofosforany [mgPO ₄ /L]	Min	0,005	0,000	0,000
	Max	0,025	0,018	0,016
	Średnia	0,014	0,010	0,009
	Odchyleniestd	0,008	0,006	0,005
Fosfor ogólny [mgP/L]	Min	0,032	0,030	0,030
	Max	0,720	0,089	0,740
	Średnia	0,181	0,058	0,201
	Odchyleniestd	0,265	0,023	0,303
Zawiesina ogólna [mg/L]	Min	3,20	4,40	2,20
	Max	29,40	25,60	40,80
	Średnia	13,72	11,50	12,48
	Odchyleniestd	11,25	8,48	14,89
Chlorofil-a [µg/L]	Min	2,25	3,61	4,12
	Max	69,28	55,38	78,69
	Średnia	29,05	27,70	27,14
	Odchyleniestd	27,28	19,93	29,82

Tab.9. Parametry mikrobiologiczne z pierwszego etapu badań.

Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec
Bakterie mezofilne [CFU/1mL]	Min	480	750	170
	Max	13200	11600	1500
	Mediana	1710	2850	608
Bakterie psychrofilne [CFU/1mL]	Min	4300	4400	450
	Max	15100	11500	5200
	Mediana	6350	6400	2225
Bakterie z grupy Coli [CFU/100mL]	Min	2020	1875	152
	Max	57500	43200	14400
	Mediana	3500	4375	1200
<i>Escherichia Coli</i> [CFU/100mL]	Min	85	80	5
	Max	22000	18000	6200
	Mediana	360	117	34
Enterokoki [CFU/100mL]	Min	100	120	4
	Max	590	420	280
	Mediana	280	165	28

Przedstawione w tabelach 8 i 9 wyniki wykazały dużą rozpiętość wartości parametrów chemicznych i mikrobiologicznych w zależności od pór roku, co wskazało na konieczność prowadzenia badań w czasie obejmującym zmienność parametrów jakości wód naturalnych. W Warcie w kwietniu i czerwcu stężenie chlorofilu było wysokie i przekraczało 50 µg/L co wskazuje na występowanie eutrofizacji rzeki Warty. W całym okresie badawczym zanotowano znaczne wahania liczebności wszystkich wskaźników mikrobiologicznych. Najczęściej najwyższe liczebności badanych bakterii występowały w rzece Warcie lub na początku stawu infiltracyjnego. We wszystkich próbkach wody odnotowano zwykle większą liczebność bakterii psychrofilnych niż mezofilnych, a obecność bakterii grupy coli, *Escherichia coli* oraz enterokoków wskazywała na kałowe skażenie wody. Stopniowy, powolny proces przepływu wody od początku do końca stawu powodował, że w końcowym odcinku stawu jakość wody ulegała zwykle znacznej poprawie pod względem parametrów mikrobiologicznych, gdyż zdecydowana większość drobnoustrojów ginęła na skutek naturalnego obumierania komórek. Interpretacja wyników skłoniła do podjęcia decyzji o rozbudowie terenowej instalacji badawczej o trzy piezometry (PP-1, PP-2, PP-3), co umożliwiło monitoring jakości infiltrującej wody na poszczególnych odcinkach przepływu wody przez grunt.

Średnie efektywności obniżania poszczególnych parametrów jakości wody w drugim okresie badań przedstawiono w tabeli 10.

Tab.10. Średnie efektywności obniżania parametrów jakości wody w drugim okresie badań od października 2018 r. do września 2022 r.

Parametr	Efektywność średnia [%]	
	E-PP1 (%)	E-całkowite (%)
<i>Mętność</i>	89,31	94,14
<i>Barwa</i>	52,77	56,30
<i>Zawiesina ogólna</i>	86,24	92,56
<i>Chlorofil-a</i>	97,31	97,31
<i>Utlenialność</i>	38,29	40,22
<i>Tlen</i>	74,31	85,73
<i>OWO</i>	51,97	54,81

Wartości parametrów mikrobiologicznych określone podczas II-go etapu badań przedstawiono w tabeli 11A i 11B.

Tab.11A. Średnie wartości parametrów mikrobiologicznych wody pochodzące z drugiego okresu badań od października 2018 do września.2019 [A5].

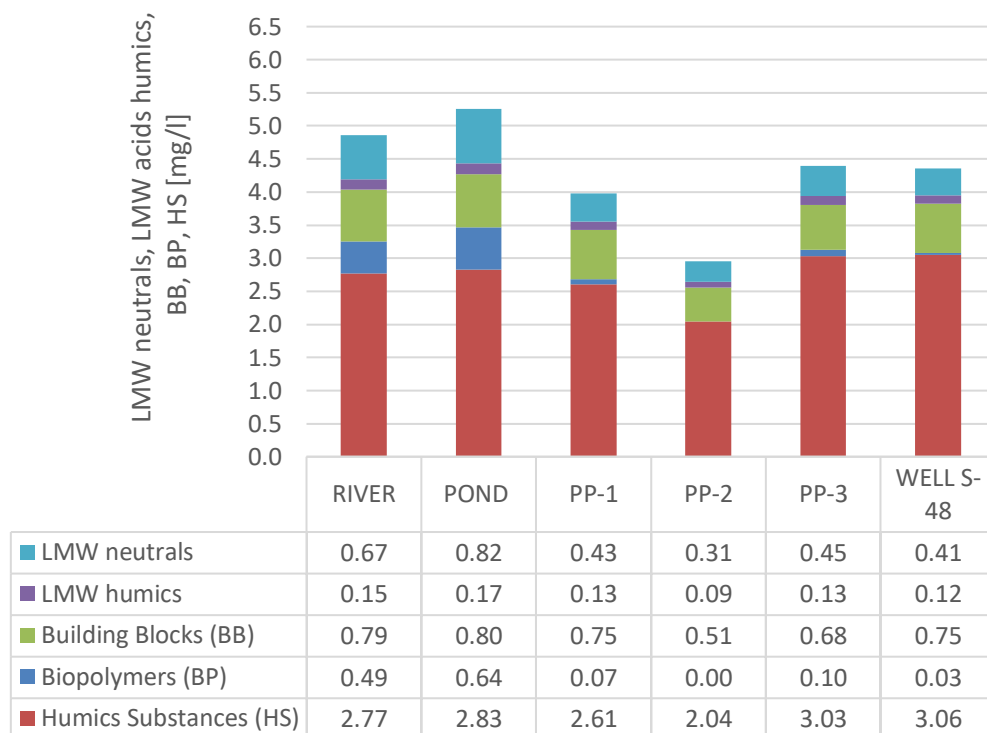
Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec	Staw Środek	PP-1	PP-2	PP-3	S-48
Bakterie mezofilne [CFU/1mL]	Min	220	350	60	20	10	10	10	10
	Max	30000	37800	10200	5760	2880	6240	5290	7680
	Mediana	2400	2100	625	690	420	575	320	1475
Bakterie psychrofilne [CFU/1mL]	Min	1120	1170	140	960	10	10	10	10
	Max	19200	20500	11040	12600	2880	4560	3840	6600
	Mediana	5640	4440	2880	5400	405	540	530	2670
Bakterie z grupy Coli [CFU/100mL]	Min	1740	1540	140	150	0	0	0	0
	Max	43400	50600	54500	31600	1500	1130	475	2350
	Mediana	10300	8200	3250	8800	8	15	4	154
<i>Escherichia Coli</i> [CFU/100mL]	Min	160	0	0	0	0	0	0	0
	Max	2700	2600	800	432	18	240	11	370
	Mediana	352	490	75	96	0	0,5	0	0
Enterokoki [CFU/100mL]	Min	20	5	0	2	0	0	0	0
	Max	1150	1320	680	340	8	8	32	19
	Mediana	95	48	72	25	0	0	0	0

Tab. 11B. Średnie wartości parametrów mikrobiologicznych wody pochodzące z całego okresu badań od października 2018 r. do września 2022 r.

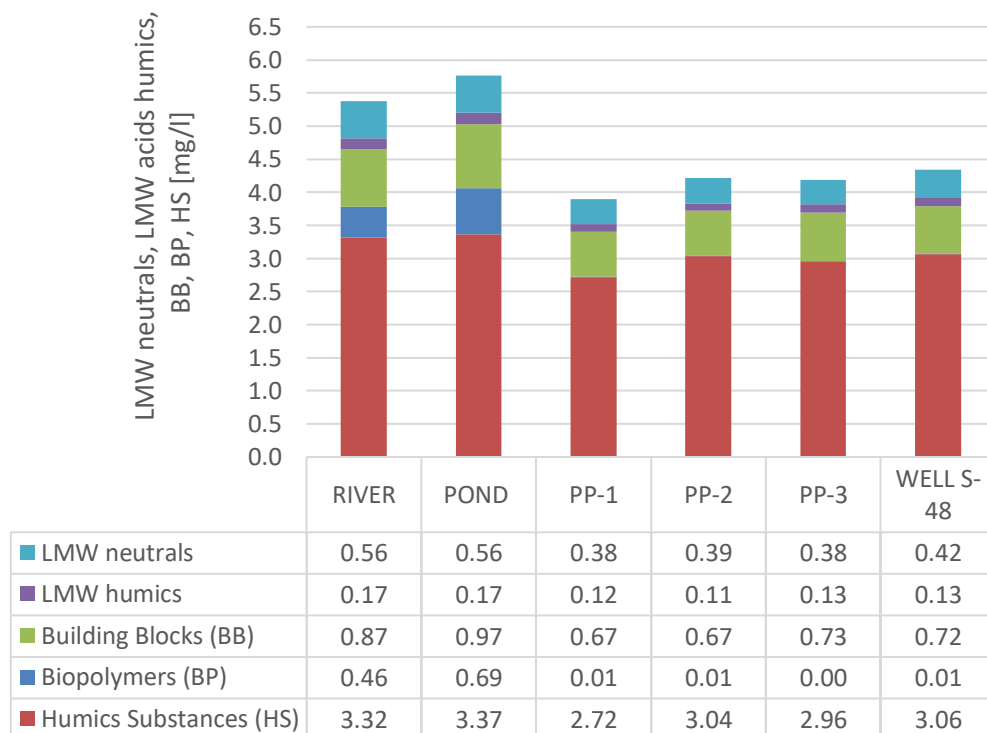
Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec	Staw Środek	PP-1	PP-2	PP-3	S-48
Bakterie mezofilne [CFU/1mL]	Min	70	80	60	20	0	0	0	0
	Max	30000	37800	10200	28900	2880	6240	6720	15120
	Mediana	1160	1160	570	650	62	80	70	320
Bakterie psychrofilne [CFU/1mL]	Min	80	380	140	380	10	0	10	10
	Max	19200	20500	11520	43470	2880	4560	3840	6600
	Mediana	5570	4200	2880	4740	320	320	600	720
Bakterie z grupy Coli [CFU/100mL]	Min	140	50	10	40	0	0	0	0
	Max	43400	50600	54500	75000	1500	1130	750	2350
	Mediana	9550	7600	3520	6900	24	5	3	10
<i>Escherichia Coli</i> [CFU/100mL]	Min	30	0	0	0	0	0	0	0
	Max	3000	4000	890	680	200	240	50	370
	Mediana	180	235	40	20	0	0	0	0
Enterokoki [CFU/100mL]	Min	16	5	0	2	0	0	0	0
	Max	1150	1320	680	340	8	8	32	19
	Mediana	123	48	22	26	0	0	0	0

Analiza parametrów mikrobiologicznych infiltrującej wody wykazała, że największy efekt usuwania mikroorganizmów osiągnięto w zakresie liczby enterokoków i *Escherichia coli*. Najmniejszy efekt zaobserwowano w przypadku bakterii mezofilnych i psychrofilnych, ponieważ bakterie te stanowią naturalną mikroflorę występującą w wodzie i w gruncie. Wyniki pochodzące z całego okresu badań (Tab. 11B) wykazują stopniową poprawę parametrów wynikającą z osiągnięcia równowagi mikrobiologicznej po wykonaniu odwiertów otworów piezometrycznych.

W ramach badań pod kątem występowania związków organicznych w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej zostały wykonane analizy metodą LC-OCD [C4]. Badanie LC-OCD polega na wydzieleniu z naturalnej materii organicznej obecnej w wodzie pięciu grup związków organicznych w zależności od wielkości ich cząsteczek. Wyodrębnianymi frakcjami są: drobnocząsteczkowe kwasy humusowe (DKH), hydrolizaty substancji humusowych (HSH), biopolimery (BP), substancje humusowe (SH) oraz drobnocząsteczkowe substancje neutralne (DSN). Badania wykonano na Uniwersytecie w Waterloo w Kanadzie z próbek wody pobranych w dniach 2.10.2018 r. i 9.07. 2019 r. Wyniki zostały przedstawione na rys. 5 i 6. Efektywności zmniejszania poszczególnych frakcji wyodrębnionych w badaniu LC-OCD prezentuje tabela 12. Podano efektywność na początkowym odcinku infiltracji od stawu do piezometru PP-1 oraz na całej drodze infiltracji. Najwyższy stopień usunięcia wykazują biopolimery bo aż 98,55 %. Proces infiltracji osiąga najniższą efektywność w usuwaniu substancji humusowych [C4].



Rys. 5. Zawartość pięciu frakcji wyodrębnionych z materii organicznej metodą LC-OCD z sześciu punktów pomiarowych w dniu 02.10.2018 r. [C4].



Rys. 6. Zawartość pięciu frakcji wyodrębnionych z materii organicznej metodą LC-OCD z sześciu punktów pomiarowych w dniu 09.07.2018 r. [C4].

Tabela 12. Średnie efektywności zmniejszania frakcji związków organicznych wyodrębnionych w badaniu LC-OCD [C4].

Parametr	E-calkowite (%)
Drobnocząsteczkowe kwasy humusowe	26,47
Drobnocząsteczkowe substancje neutralne	37,50
Biopolimery	96,93
Hydrolizaty substancji humusowych	16,01
Substancje humusowe	8,49

Zmiana stężenia żelaza i manganu i stabilności chemicznej wody w procesie infiltracji.

Wyniki badań dotyczących zmian stabilności chemicznej wody w procesie infiltracji ukazały się w artykułach pt. *Stabilność chemiczna wody na etapach jej uzdatniania ze szczególnym uwzględnieniem infiltracji. Część 1* [A3] i *Stabilność chemiczna wody po procesie infiltracji. Część 2*, Technologia Wody [A6].

Do spadku wartości parametrów jakości wody takich jak barwa, mętność, zawartość związków organicznych przyczyniają się liczne procesy biochemiczne, które wykorzystują tlen rozpuszczony w wodzie, przez co zmniejsza się jego ilość i zwiększa stężenie dwutlenku węgla. To z kolei prowadzi do zmniejszenia odczynu wody prowadząc do naruszenia równowagi węglanowo-wapniowej.

W artykule **A3** dokonano analizy układu węglanowego wody surowej i infiltracyjnej. Opisano kryteria oceny stabilności chemicznej (Langeliera, Ryznera, Larsona-Scolda, Stroheckera) oraz systemy klasyfikacji wód wg Steinratha, Kamerszteina.

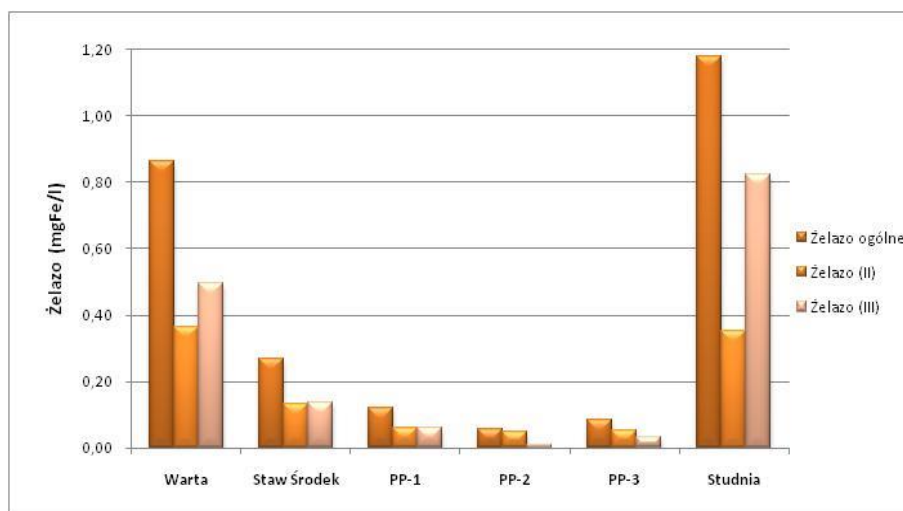
W tabeli nr 13 przedstawiono średnie wartości zasadowości ogólnej, odczynu rzeczywistego (pH), odczynu wody znajdujący się w stanie równowagi węglanowo-wapniowej (pHs) oraz Indeksu Langeliera (IL) wód pobranych w punktach pomiarowych.

Tab.13. Wartości uśrednione poszczególnych parametrów dla okresu czerwiec 2018- styczeń 2020 r.

Parametr		Warta	Staw	PP1	PP2	PP3	Studnia
Odczyn	pH	8,20	8,03	7,45	7,40	7,48	7,48
Zas.og.	mgCO ₂ /L	79,54	78,52	83,26	81,99	86,56	87,37
pHs (odczyn w stanie równowagi)	pH	7,59	7,60	7,55	7,56	7,52	7,51
IL	-	0,61	0,43	-0,10	-0,17	-0,04	-0,03

W wodzie ujmowanej z rzeki i ze stawu wartość IL osiąga wartości dodatnie co oznacza, że woda nie jest korozyjna i posiada zdolność do wytrącania CaCO₃, natomiast w wodzie infiltracyjnej wartości IL są ujemne, a więc woda podczas infiltracji nabiera właściwości korozyjnych. Zmniejszenie stężenia tlenu razem z pojawiającą się korozyjnością wody powoduje sprzyjające warunki do rozpuszczania tlenków żelaza i manganu w gruncie, a przez to pojawienia się tych

związków w wodzie ujmowanej ze studni. Na rysunku 7 przedstawiono zmiany stężeń żelaza w punktach pomiarowych.



Rys.7. Średnie stężenie żelaza w wodzie pobranej z punktów pomiarowych.

Badania dowodzą, że przepływ wody przez grunt zmienia charakter wody z powierzchniowej na podziemną.

Zadanie 3. Wyznaczenie efektów usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji

Efekty sztucznej infiltracji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń oceniono pod kątem zmian stężeń wybranych surfaktantów i farmaceutyków oceniając jakość wody powierzchniowej (rzeka i staw) z wodą na różnych etapach drogi infiltracji. Przedstawione wyniki badań, które świadczą o efektywności tego procesu w aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń ukazały się w serii artykułów [A2, A4, A7, A8]. Otrzymane rezultaty uwzględniają lata 2018- 2022.

Surfaktanty

Pierwszy opublikowany artykuł dotyczący surfaktantów pt. *Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process* [A2], uwzględnia wyniki badań od stycznia do czerwca 2019 r. Ten artykuł przedstawił badania wstępne a jego dopełnieniem była publikacja pt. *Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters* [A8]. Przedstawione wyniki badań [A2, A8] świadczą o skuteczności procesu sztucznej infiltracji jako pierwszej bariery w systemie uzdatniania wody efektywnie usuwającej surfaktanty anionowe i niejonowe na ujęciu Dębina w Poznaniu. Wyniki pochodzą z okresu badawczego od stycznia 2019 r. do września 2022 r. Okres badań uwzględniał również początkowy okres pandemii COVID-19. Badania były wykonywane co miesiąc.

Interpretację wyników badań przedstawionych w publikacji [A8] uzupełnia test Eberhardta, Madsena, Sontheimera (EMS). Test potwierdził, że na pierwszym odcinku infiltracji od stawu do PP1

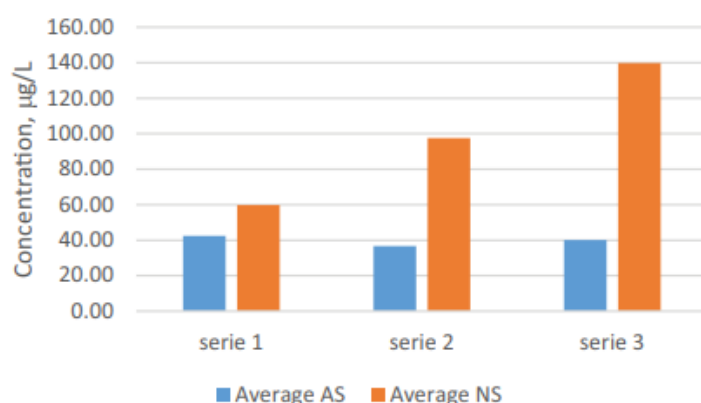
dominuje proces biodegradacji nad adsorpcją. Natomiast na kolejnych etapach przepływu wody dochodzi do zatrzymania biodegradacji i występują głównie procesy sorpcji od piezometru PP-2 aż do studni lewarowej S-48.

W roku 2020 rozpoczęła się pandemia COVID-19, co zgodnie z obowiązującymi wówczas obostrzeniami uniemożliwiło pobór wody z instalacji badawczej. W związku z tym wyniki podzielono na trzy serie pomiarowe [A8]:

- Serie 1: 15.01.2019 - 4.03.2020 - przed pandemią,
- Seria 2: 26.05.2021 - 27.07.2021 - początek pandemii,
- Serie 3: 24.01.2022 - 12.9.2022 - późna faza pandemii.

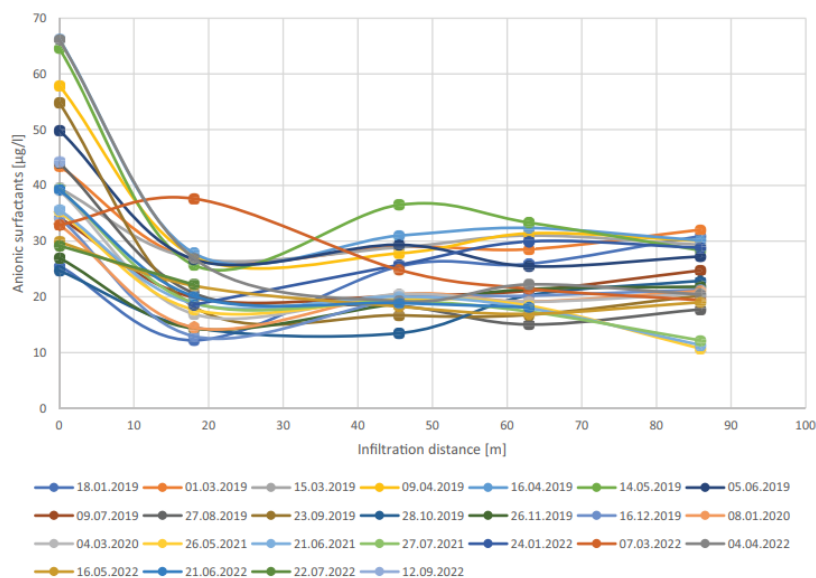
Uśrednione stężenia surfaktantów anionowych i niejonowych występujących w stawie infiltracyjnym dla wybranych serii badawczych przedstawiono na wykresie 8. W czasie pandemii nastąpił znaczny wzrost niejonowych związków powierzchniowo czynnych w stawie infiltracyjnym. Powodem było zwiększone zużycie środków czyszczących w celu utrzymania higieny związanej z profilaktyką COVID-19.

Nie wystąpił natomiast wzrost anionowych związków powierzchniowo czynnych. Zjawisko to można wytłumaczyć lepszą biodegradowalnością anionowych detergentów, które są efektywniej usuwane m.in. podczas oczyszczania ścieków.

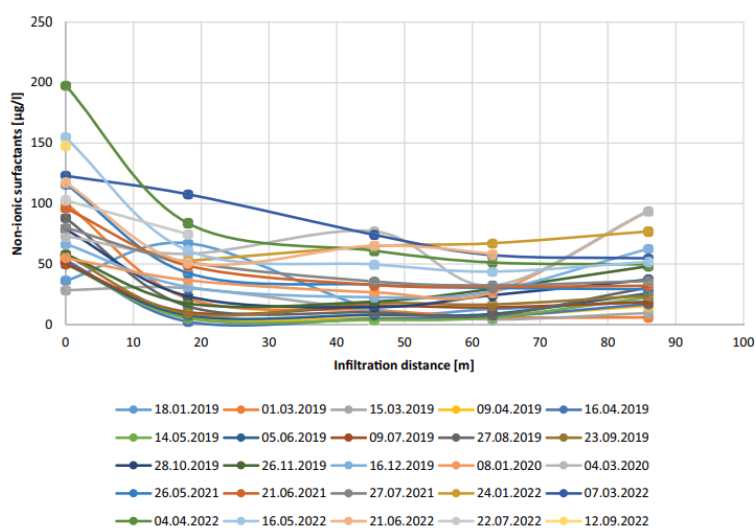


Rys.8. Średnie stężenia surfaktantów w stawie infiltracyjnym podczas badań od stycznia 2019 r. do września 2022 r.

Zależność stężenia badanych surfaktantów od drogi infiltracji dla poszczególnych serii badawczych przedstawiają wykresy 9 i 10.



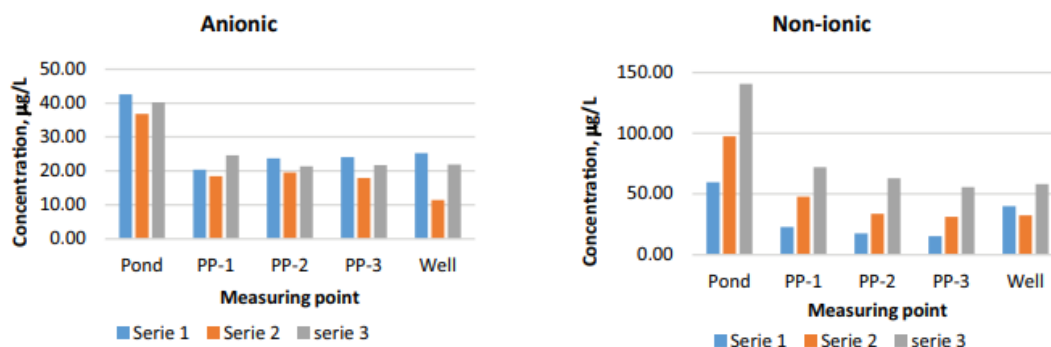
Rys.9. Stężenie anionowych związków powierzchniowo czynnych w zależności od drogi infiltracji [A8].



Rys.10. Stężenie niejonowych związków powierzchniowo czynnych w zależności od drogi infiltracji [A8].

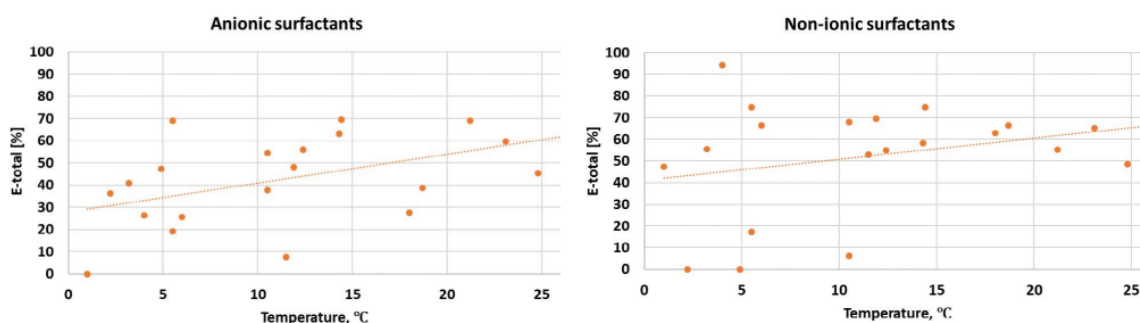
Wartości uśrednione badanych surfaktantów wyznaczone w trzech okresach badawczych przedstawiono na wykresie 11.

Wykresy pokazują, że najskuteczniejsze usuwanie anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych występowało na pierwszym odcinku drogi przepływu pomiędzy stawem a piezometrem PP-1.



Rys.11. Średnie stężenia anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych w poszczególnych punktach pomiarowych występujące w 3 seriach badawczych [A8].

Efekt usuwania surfaktantów zwiększa się ze wzrostem temperatury (Rys.12) co świadczy o wpływie biodegradacji na eliminację surfaktantów.

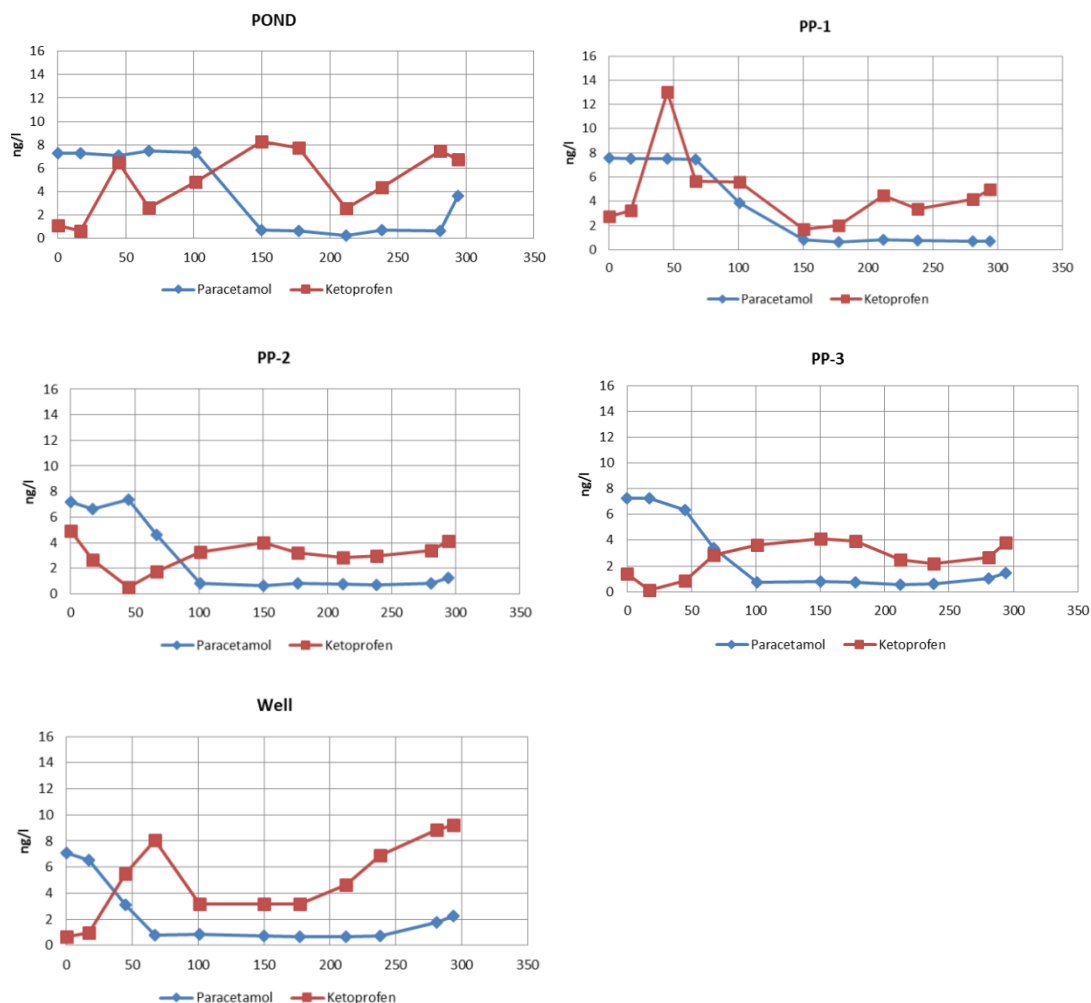


Rys.12. Korelacja między efektywnością usuwania badanych surfaktantów podczas infiltracji a temperaturą wody. [A8].

Farmaceutyki

Wyniki badań dotyczących usuwania farmaceutyków podczas infiltracji ukazały się w dwóch artykułach. Pierwszy z nich pt. *Impact of Artificial Infiltration on the Removal of Nonsteroidal Anti- Inflammatory Drugs During Treatment of Surface Water* [A4] przedstawia efekty usuwania wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych (NLPZ) w procesie sztucznej infiltracji. Drugi artykuł pt. *Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznan by Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics* [A7] prezentuje wyniki badań dotyczących monitoringu występowania niesteroidowych leków przeciwzapalnych i antybiotyków w rzece Warcie w Poznaniu.

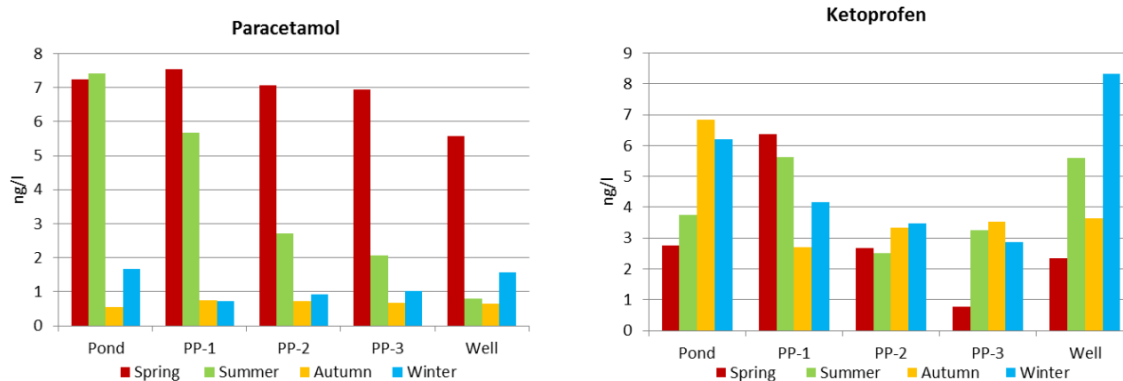
Badania były wykonane w okresie od 29.03.2019 r. do 21.01.2020 r. Na rysunku 13 przedstawiono wartości stężeń ketoprofenu i paracetamolu w wodzie powierzchniowej i infiltrującej w całym okresie badawczym.



Rys.13. Stężenia wybranych farmaceutyków w pobranej wodzie w danych punktach pomiarowych [A4].

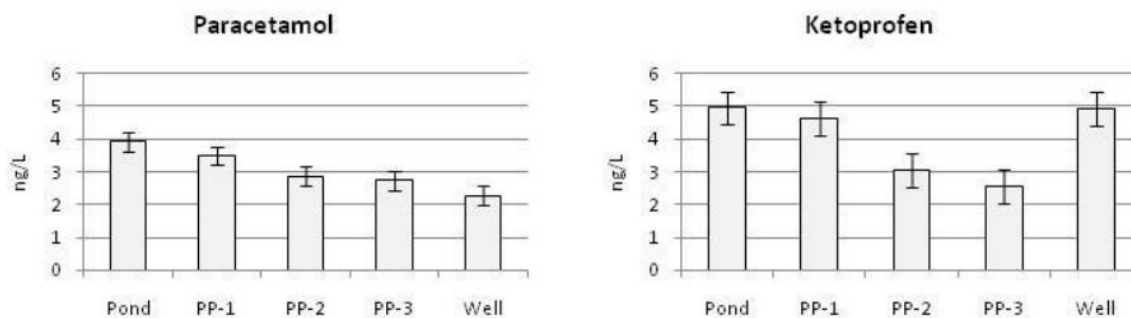
Stężenia paracetamolu i ketoprofenu mierzone w ciągu roku, wskazują, że stężenie ketoprofenu w wodzie powierzchniowej ze stawu nie zależy od pory roku, jak ma to miejsce w przypadku paracetamolu.

Wykresy stężeń (Rys. 14) w punktach pomiarowych w okresie badawczym wyznaczono z uwzględnieniem czasu retencji. Wyniki są wartościami uśrednionymi dla pór roku. W przypadku paracetamolu następuje wyraźny spadek stężenia podczas infiltracji w okresie letnim, gdy temperatura wody jest wyższa. W przypadku ketoprofenu znaczący spadek stężenia występował jesienią, kiedy to temperatura powietrza i wody w stawie była wysoka, porównywalna z latem. Zaobserwowano, że wzrost temperatury wody sprzyja procesowi biodegradacji paracetamolu i ketoprofenu w infiltrującej wodzie.



Rys.14. Stężenie paracetamolu i ketoprofenu w punktach pomiarowych[A4].

Na rysunku 15 przedstawiono średnie roczne stężenia badanych farmaceutyków w punktach pomiarowych z uwzględnieniem czasu retencji wody w gruncie. Podczas analizy średniego rocznego stężenia paracetamolu, należy zauważyć, że równomiernie maleje wraz z przepływem infiltrującej wody. W przypadku ketoprofenu średnie roczne stężenie maleje na odcinku od stawu do piezometru PP3. Wzrost stężenia ketoprofenu wystąpił w wodzie pobranej ze studni co może być efektem wystąpienia zjawiska desorpcji. Zjawisko to zostało opisane w literaturze poświęconej migracji farmaceutyków do gruntu [17].



Rys.15. Średnie roczne stężenie paracetamolu i ketoprofenu w punktach pomiarowych.

Średnia roczna efektywność usuwania paracetamolu wyniosła 42%. Ketoprofen nie został skutecznie usunięty. W przewidywaniu efektów pomocne są cechy chemiczne farmaceutyków wpływające na zdolność badanych leków do biodegradacji i adsorpcji. Biorąc pod uwagę właściwości hydrofilowe i kryterium logP paracetamol wykazuje większą biodegradowalność niż ketoprofen. Niższa masa cząsteczkowa paracetamolu również przyczynia się do wyższych efektów biodegradacji w porównaniu do ketoprofenu. Biorąc pod uwagę parametr pKa, paracetamol może również ulegać procesowi sorpcji (w większym stopniu niż ketoprofen), polepszając w ten sposób jego usuwanie [A4].

Wyniki badań nad efektami sztucznej infiltracji w usuwaniu antybiotyków przedstawiono na konferencji BioOrg w 2019 roku [C2]. Stężenia badanych antybiotyków w okresie 2021-2022 zmieniały się w ujmowanej wodzie powierzchniowej w następujących zakresach:

- Trimetoprim: stężenia w zakresie 0,3-2,0 ng/L,

- Sulfametoksazol: stężenia w zakresie 2,0-15,5 ng/L i wykazują trend wzrostowy,

W okresie badań nie zaobserwowano efektów usuwania trimetoprimu w procesie sztucznej infiltracji, natomiast średnia efektywność usuwania sulfametoksazolu na całym odcinku infiltracji wyniosła 43%.

W publikacji A7 prezentowane są wyniki badań dotyczą występowania farmaceutyków w tym niesteroidowych leków przeciwzapalnych i antybiotyków w rzece Warcie w Poznaniu. Monitoring niesteroidowych leków przeciwzapalnych (ketoprofen, paracetamol, naproksen, ibuprofen i fenoprofen) w rzece Warcie były prowadzone w latach 2012- 2021. Natomiast monitoring antybiotyków prowadzony był w poszczególnych miesiącach w latach 2019-2021 i obejmował badania sulfametoksazolu i trimetoprimu.

Badanie prowadzono w trzech okresach: pierwszy okres w roku 2012, drugi w roku 2013/2014 i trzeci w czasie pandemii. Analiza pozwoliła porównać, jak w wybranych miesiącach i latach zmieniało się stężenie farmaceutyków oraz czy pandemia wpłynęła na ich stężenia w Warcie.

Ketoprofen

Najwyższe stężenie ketoprofenu odnotowano w lutym 2014 r. (47,86ng/l), czerwcu 2012 r. (41,4 ng/l) i lipcu 2020 r. (19,66 ng/l). Od 2019 do 2021 roku wahania stężeń były mniejsze i wynosiły od 4,04 do 19,66 ng/l. W latach 2019-2020 zaobserwowano mniejsze wahania oraz wyższe stężenia ketoprofenu w poszczególnych miesiącach (4,04–19,66 ng/l) w porównaniu do roku 2012. Wskazuje to wzrost spożycia tego leku w okresie pandemii (2019–2021).

Paracetamol i naproksen

Najniższe stężenie paracetamolu wykryto w sierpniu 2019 r. Stężenie paracetamolu w latach 2019–2021 w rzece Warcie utrzymywało się na poziomie 0,01–9,39 ng/L. W 2012 r. stężenie paracetamolu było wyższe i wynosiło 2,90–107,20 ng/l. W grudniu 2012 roku stwierdzono najwyższe stężenie paracetamolu – 107,20 ng/L w Warcie, co oznacza większe zużycie tego leku w zimnych porach roku. Podobny trend zaobserwowano w przypadku naproksenu.

Ibuprofen i fenoprofen

Od sierpnia 2019 r. stężenia ibuprofenu w Warcie systematycznie rosło od wartości 3,51 ng/L do wartości maksymalnej 251,17 ng/L. Następnie zaobserwowano zmniejszenie stężenia ibuprofenu w badanej wodzie do wartości stałej, ale wyższej niż bezpośrednio przed wystąpieniem pandemii w Polsce (koniec 2019 r.).

W latach 2012-2014 występowały duże wahania stężeń fenoprofenu w Warcie. W okresie pandemii analizy wykazały niemal stałe stężenie fenoprofenu w wodzie na poziomie 3,06–3,35 ng/l. Zatem można stwierdzić, że nie był to lek, którego zażywanie wzrosło podczas pandemii.

Zadanie 4. Określenie kluczowych czynników i parametrów wpływających na intensyfikację procesu wstępnego oczyszczania wody na ujęciu infiltracyjnym.

Monitoring jakości wody

Wyniki badań potwierdziły, że prawidłowo zaplanowany i realizowany monitoring ujęcia infiltracyjnego jest podstawą do osiągnięcia niezawodności całego układu technologicznego uzdatniania wody. Metodyka monitoringu zaprezentowana w omawianych publikacjach [A2, A4, A5, A7, A8, A9] opartego na podziale drogi infiltracji na odcinki pomiarowe wzdłuż drogi przepływu pozwala na określenie efektów na poszczególnych odcinkach drogi infiltracji. Dobrze określony pod względem zakresu analiz, ilości miejsc i częstotliwości poboru prób wody powierzchniowej i infiltrującej umożliwia dostosowanie parametrów eksploatacyjnych stacji uzdatniania wody do wartości gwarantujących uzyskanie wody spełniającej wymagania stawiane wodzie do picia wg przepisów krajowych i nowej Dyrektywy Wodnej.

Monitoring parametrów hydrogeologicznych – modele hydrauliczne

W przypadku projektowania ujęć infiltracyjnych istotne jest prawidłowe rozpoznanie parametrów hydrogeologicznych decydujących o podjęciu decyzji o realizacji ujęcia infiltracyjnego. W eksploatacji ujęć infiltracyjnych ważny jest monitoring parametrów hydrogeologicznych prowadzący do decyzji o konieczności podjęcia działań eksploatacyjnych (czyszczenie stawu, naprawa studni, piezometrów, odwiert nowych studni w miejsce zakolmatowanych w celu intensyfikacji efektów procesu infiltracji.

Czas przebywania wody w gruncie, inaczej mówiąc czas retencji, jest podstawowym parametrem hydrogeologicznym wpływającym na efekty podczyszczania ujmowanej wody w zakresie usuwania makro i mikrozanieczyszczeniami. Efekty uzdatniania w procesie infiltracji są wprost proporcjonalne do czasu przepływu infiltrującej wody przez grunt.

W pracy [A9] przedstawiono wartości czasu retencji w gruncie wyznaczone dwoma metodami, metodą pomiaru zmian temperatury wody na drodze infiltracji i metodą obliczeń na podstawie wzorów uwzględniających granulometrię gruntu. Otrzymana różnica wyników czasu przetrzymania teoretycznego i rzeczywistego wskazała na konieczność głębszej analizy modelowej, numerycznej przepływów infiltrującej wody. Model hydrologiczny ujęcia umożliwia opracowanie mapy migracji zanieczyszczeń. Dzięki modelom komputerowym można ocenić wpływ oddziaływania ognisk zanieczyszczeń na pokłady wodonośne i głębę oraz określić zasięg migracji zanieczyszczeń.

Analiza dominujących procesów uzdatniania wody w gruncie

Monitoring parametrów hydrogeologicznych jest podstawą do określenia czasu przetrzymania wody w gruncie do którego możemy odnieść efektywności usuwania badanych domieszek z ujmowanej wody. Jednak dogłębna analiza mająca na celu określenie czynników sprzyjających intensyfikacji procesu infiltracji na ujęciu wód powierzchniowych wymaga określenia procesów dominujących w procesie usuwania domieszek. Monitoring zmienności jakości infiltrującej wody na drodze jej przepływu przez grunt z podziałem na odcinki, reaktory biochemiczne pozwala na określenie procesów dominujących w danym odcinku gruntu. Niekiedy warunki fizyko-chemiczne nie sprzyjają wysokim efektywnościom a zdarza się, że dochodzi do pogorszenia jakości na skutek desorpcji [A4] lub wtórnego rozpuszczania wcześniej odłożonych w gruncie osadów.

Trasę infiltracji można uznać za rodzaj reaktora biologiczno-chemicznego. W przypadku opisywanej instalacji terenowej reaktor ten można podzielić na sekcje odpowiadające drodze przepływu wody do kolejnych punktów pomiarowych. Po przesiąknięciu infiltrującej wody przez warstwę osadu dennego woda przechodzi przez strefy napowietrzenia i saturacji, gdzie następuje dalsza biodegradacja i adsorpcja [A4, A9]. Środowisko tlenowe sprzyja dalszej biodegradacji materii organicznej. Domieszki są również adsorbowane w glebie.

Podczas procesu infiltracji zmniejsza się ilość związków organicznych, o czym świadczy spadek wartości utlenialności i OWO. Pierwszy odcinek drogi infiltracji charakteryzuje się najwyższą skutecznością usuwania substancji organicznych (makrozanieczyszczeń). W następnej sekcji od PP1 do PP2 stężenie tlenu spada do wartości mniejszej od 2,0 mg/l, stanowiąc wciąż dobre warunki do rozwoju tlenowych bakterii heterotroficznych na tym odcinku. Podczas przepływu wody przez grunt na dalszych odcinkach dochodzi do całkowitego zużycia tlenu.

Aby określić, czy w danym reaktorze (odcinku infiltracji) przeważają procesy sorpcji, czy biodegradacji, wykorzystano test EMS (Eberhardt, Madsen, Sontheimer). W badaniu tym oblicza się współczynnik S będący ilorazem spadku wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu wyznaczanego metodą z nadmanganianem potasu w wodzie infiltrującej w danym reaktorze $\Delta\text{COD-KMnO}_4$ i spadku stężenia tlenu rozpuszczonego – ΔO_2 na tym samym odcinku infiltracji [A8, A9].

Klasyfikację procesów na poszczególnych odcinkach infiltracji wg testu EMS przedstawiono w tabeli 14.

Tab.14. Klasyfikacja procesów sorpcji i biodegradacji na poszczególnych odcinkach infiltracji.

Odcinki drogi infiltracji	$\Delta\text{ChZT-KMnO}_4$	ΔO_2	S	Klasyfikacja
Staw- PP1	6,7	3,5	0,52	dominacja biodegradacji
PP1-PP2	0	0,2	0	zatrzymanie biodegradacji i sorpcji
PP2-PP3	0,7	0	nieokreślone	zachodzi sorpcja, brak biodegradacji
PP3-Studnia	0,3	0	nieokreślone	zachodzi sorpcja, brak biodegradacji

Przedstawione w tabeli wartości współczynnika S , $\Delta\text{COD-KMnO}_4$ i ΔO_2 wskazują, że w pierwszym odcinku infiltracji od stawu do PP1 dominuje proces biodegradacji nad adsorpcją. Sprzyja temu natlenienie wody. W warunkach beztlenowych procesy biodegradacji przebiegają wolniej.

Do oceny intensywności usuwania związków organicznych podczas procesu infiltracji zaproponowano wskaźnik WE-OWO (10) wyznaczony jako iloraz efektywność usuwania OWO- E_0 [%] (9) i czasu przetrzymania wody w gruncie (Tab.6). Efektywność E_0 obliczono wg wzoru:

$$E_0 = \frac{C_d - C_o}{C_d} \cdot 100\% \quad (9)$$

C_d - średnie stężenie OWO w wodzie dopływającej do danego odcinka drogi infiltracji

C_o - średnie stężenie OWO w wodzie odpływającej z danego odcinka drogi infiltracji

Wskaźnik efektywności usuwania związków organicznych obliczono wg wzoru [A9]:

$$\text{WE} - \text{OWO} = \frac{E_0}{t} [\%/d] \quad (10)$$

W tabeli 15 przedstawiono wartości wskaźnika WE-OWO obliczone dla kolejnych odcinków drogi infiltracji. Wg zaproponowanej klasyfikacji największa intensywność usuwania OWO występuje na pierwszym odcinku infiltracji zarówno w porze letniej jak i zimowej. Intensywność usuwania związków organicznych jest wyższa w porze letniej [A9].

Tab. 15. Wskaźnik efektywności WE-OWO usuwania OWO na poszczególnych odcinkach drogi infiltracji [A9].

	Staw-PP1	PP1-PP2	PP2-PP3	PP3-studnia
	WE-OWO, [%/d]			
Pora letnia	1,92	0,83	0,12	0,39
Pora zimowa	1,65	0,34	0,07	0,05

Biorąc pod uwagę wartości wskaźnika WE-OWO i wyniki testu EMS można stwierdzić, że wysoka efektywność i intensywność usuwania OWO na pierwszym odcinku drogi infiltracji jest wynikiem tlenowej biodegradacji. Kolejne odcinki infiltracji charakteryzuje znacznie mniejsza efektywność usuwania OWO. Wg testu EMS na kolejnych odcinkach infiltracji biodegradacja nie zachodzi, rośnie wpływ adsorpcji w usuwaniu OWO z wody infiltrującej.

Wyższe wartości wskaźnika WE-OWO oraz efektywności usuwania OWO wskazują, że na ostatnim odcinku infiltracji od PP3 do studni w porze letniej zachodzi efektywna sorpcja związków organicznych. Na efekty sorpcji ma wpływ rodzaj adsorbentu i parametrów, takich jak temperatura, pH i czas kontaktu [18]. Na odcinku PP3-studnia woda infiltruje przez grunt otaczający studnię do której dopływają wody podziemne zawierające żelazo i mangan. Domieszki te w czasie infiltracji są zatrzymywane na ziarnach piasku otaczających studnię. Wytrącone tlenki żelaza i manganu na ziarnach gruntu tworzą materiał mezoporowaty o dobrych właściwościach adsorpcyjnych [19]. Latem ujęcie pracuje z wyższą wydajnością, dopływ wód podziemnych jest wówczas większy i sprzyja to adsorpcji na świeżych wytrąconych tlenkach Fe i Mn.

Monitoring efektów usuwania mikrozanieczyszczeń

Usuwanie mikrozanieczyszczeń z wody podczas infiltracji zachodzi na drodze biodegradacji i adsorpcji przy różnej intensywności tych procesów na poszczególnych odcinkach drogi. W przypadku farmaceutyków paracetamol zmniejsza się stopniowo i równomiernie podczas przepływu infiltrującej wody. Średnie roczne stężenie ketoprofenu w wodzie maleje w drodze ze stawu do piezometru PP3. Na ostatnim odcinku następuje wzrost zawartości ketoprofenu w wodzie pobieranej ze studni, zwłaszcza zimą. Powodem tego zjawiska była desorpcja. Skutkowało to bardzo niską średnioroczną skutecznością usuwania ketoprofenu. Desorpcja jest zjawiskiem mogącym mieć wpływ na ostateczny efekt usuwania mikrozanieczyszczeń. Analizując efekty biodegradacji mikrozanieczyszczeń monitoring jakości infiltrującej wody powinien być poszerzony o produkty pośrednie biodegradacji, które często są związkami toksycznymi.

Wpływ metod eksploatacji stawów infiltracyjnych na poszczególne czynniki procesowe

Oczyszczanie wody podczas procesu sztucznej infiltracji składa się z kilku etapów. Pierwsza faza oczyszczania wody następuje podczas przetrzymywania wody w stawie infiltracyjnym. Zachodzą tam takie procesy jak utlenienie azotu amonowego, a także usunięcie części fosforanów i azotanów dzięki występującym w wodzie glonom. W otwartym zbiorniku zachodzi także rozkład fotochemiczny m.in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Dochodzi tutaj do sedimentacji zawiesin i innych związków koloidalnych. Druga faza oczyszczania wody w procesie sztucznej infiltracji zachodzi podczas przepływu wody przez warstwę osadów utworzoną na dnie stawów infiltracyjnych. Warstwa ta ma zazwyczaj grubość kilku centymetrów. Osad jest naturalną błoną mineralno-biologiczną, na której zachodzą procesy filtracji, wymiany jonowej, adsorpcji i biodegradacji, w wyniku których następuje separacja wielu zanieczyszczeń, przede wszystkim organicznych. Trzeci etap oczyszczania polega na infiltracji wody w strefie aeracji. Woda przepływa między ziarnami gleby. Duża powierzchnia ziaren sprawia, że w wyniku zachodzenia zjawisk biochemicznych występuje eliminacja zanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń, które pozostają w gruncie głównie dzięki adsorpcji i ulegają biodegradacji [19, 20]. Następnie woda przepływa przez warstwę wodonośną, co stanowi ostatni etap oczyszczania.

Cykl eksploatacji stawu obejmuje normalną eksploatację, czyli pozyskiwanie wody w procesie infiltracji oraz cykliczne czyszczenie dna stawu. Czyszczenia polega na usunięciu zakolmatowanej warstwy dennej powodującej zbyt wysokie straty hydrauliczne, uniemożliwiające dalszą eksploatację stawu. Po mechanicznym usunięciu warstwy dennej staw jest ponownie włączany do eksploatacji. Początkowo wydajność poboru wody ze stawu powinna być zmniejszona a czas kontaktu wody z gruntem powinien być wydłużony tak by otrzymać oczekiwane efekty mimo braku warstwy dennej. Do czasu wytworzenia się warstwy dennej należy liczyć się z gorszymi efektami oczyszczania. Optymalna warstwa osadu dennego powinna mieć wysokość kilku centymetrów. W

drugiej, najdłuższej fazie eksploatacji osiągana jest stabilizacja efektów przy stałej wydajności infiltracji. Okres ten trwa aż do czasu spadku prędkości, co za tym idzie, wydajności na skutek kolmatacji dna stawu. Kontrola tych etapów, polegająca na monitoringu jakości oraz prędkości infiltrującej wody, prowadzi do optymalnej i niezawodnej eksploatacji stawów.

Monitoring kluczowych parametrów jakości infiltrującej wody: temperatura, tlen, pH

Wpływ temperatury na efekty wstępnego oczyszczania uzdatnianej wody określono na podstawie zależności usuwania zanieczyszczeń od temperatury wody w stawie zasilającym pasaż przez grunt.

Dane pochodzące z monitoringu terenowej instalacji badawczej analizowano z podziałem na okres letni i zimowy. Podział ten został dokonany w oparciu o temperaturę wody w stawie infiltracyjnym zasilającym terenową instalację badawczą. Wartości temperatur w porze letniej i zimowej w badanych latach przedstawiono w tabeli 16.

Tab. 16. *Temperatury wody powierzchniowej w stawie infiltracyjnym.*

	Temperatura, °C		
	średnia	minimum	maksimum
Pora letnia	19,1	12,3	26,2
Pora zimowa	6,8	1,1	11,4

W tabeli nr 17 zamieszczono wartości efektywności usuwania OWO na odcinkach infiltracji w porze letniej i zimowej. Całkowita efektywność usuwania OWO jest wyższa w porze letniej. Wyniki wskazują, że najwyższa efektywność jest osiągana na pierwszym odcinku od stawu do pierwszego piezometru, zarówno w porze letniej jak i zimowej.

Tab. 17. *Wartości efektywności usuwania OWO na poszczególnych odcinkach infiltracji [A9].*

	Staw- PP1	PP1-PP2	PP2-PP3	PP3-Studnia
Pora letnia	46%	22%	0,82%	1,5%
Pora zimowa	46%	10%	0.59%	1,4%

Interpretacja wyników badań usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie infiltracji również potwierdziła zależność efektów od temperatury wody. Temperatura jest szczególnie ważnym parametrem w procesach biodegradacji, która odpowiada w dużej części za usuwanie farmaceutyków i surfaktantów [A2, A4, A7, A8].

Bardzo istotnym parametrem, który odgrywa kluczową rolę podczas procesu sztucznej infiltracji jest zawartość tlenu rozpuszczonego.. Zawartość tlenu w wodzie infiltrującej wpływa na dominację procesów biodegradacji nad procesem adsorpcji decydując o wysokich efektach oczyszczania na pierwszym odcinku drogi infiltracji. [A4, A8, A9].

Dalszy przepływ wody przez grunt powoduje zmiany parametrów jakości ujmowanej wody powierzchniowej na charakterystyczne dla wód podziemnych. Biodegradacja prowadzi do zużycia tlenu wzrostu i spadku odczynu wody. Zostaje zatem naruszona równowaga węglanowo-wapniowa wody. [A2, A6].

Osiągnięcie chemicznej stabilności wody uzdatnionej w ZUW jest ważne ze względu na potrzebę uniknięcia niepożądanych reakcji chemicznych w sieci wodociągowej.

7. WNIOSKI

Wnioski, z podziałem na poznawcze i utylitarne, odniesiono do trzech postawionych tez, których udowodnienie było celem doktoratu.

WNIOSKI POZNAWCZE

Interpretacja wyników badań dowiodła zgodnie z tezą 1, że *proces sztucznej infiltracji posiada właściwości wszystkich trzech podstawowych barier technologicznych realizowanych na różnym poziomie efektywności zwiększając bezpieczeństwo i stabilność całego systemu technologicznego uzdatniania ujmowanej wody powierzchniowej*. Proces infiltracji pozwala osiągnąć cele stawiane pierwszej barierze technologicznej czyli usuwanie koloidów, humusów i drobnoustrojów, drugiej barierze – usuwania związków organicznych i dalszej eliminacji drobnoustrojów, trzeciej barierze – eliminacja drobnoustrojów i biologiczna stabilność wody:

1. Analiza parametrów mikrobiologicznych infiltrującej wody wykazała wysoki efekt usuwania mikroorganizmów szczególnie bakterii z grupy Coli i *Escherichia Coli*.
2. Stwierdzono wysokie efekty obniżania wskaźników i parametrów jakości wody: barwy 56% mętności 94%, zawiesiny ogólnej 93%, chlorofil 97%, OWO 55% ,

Interpretacja wyników badań dowiodła zgodnie z tezą 2, że *droga infiltracji jest reaktorem fizyczno-chemiczno-biologicznym, którego działanie prowadzi do wysokoefektywnego oczyszczania infiltrującej wody w aspekcie usuwania związków organicznych oraz makro i mikrozanieczyszczeń*:

3. Na podstawie analizy metodą EMS wykazano, że procesy biodegradacji przeważają nad procesami adsorpcji na pierwszym odcinku drogi infiltracji (od stawu do piezometru PP-1). Na kolejnych odcinkach przepływu wody przez grunt przeważają procesy adsorpcji. Początkowa wysoka efektywność infiltracji jest związana z procesami tlenowej biodegradacji.
4. Wykazano, że do określenia intensywności procesu infiltracji można zastosować wskaźnik efektywności [WE-OWO] (wyznaczony jako iloraz efektywności obniżenia OWO w procesie infiltracji i czasu przetrzymywania wody w gruncie). Na podstawie obliczonego współczynnika WE-OWO oraz na podstawie testu EMS, stwierdzono, że na pierwszym odcinku infiltracji istnieje wysoka intensywność procesu tlenowej biodegradacji.
5. Udowodniono, że zastosowanie zaawansowanej analityki chemicznej LC-OCD pozwala na określenie zmiany charakterystyki zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie powierzchniowej i w wodzie po infiltracji, dając podstawę do opracowania koncepcji i optymalizacji uzdatniania ujmowanej wody po infiltracji. Wykazano wysoką efektywność usuwania biopolimerów - 96%, i niską usuwania substancji humusowych 4,6%.
6. Analiza układu węglanowo-wapniowego i zastosowanie kryteriów oceny korozyjności wody wykazała, że woda powierzchniowa (Warta i staw) nie jest korozyjna i posiada zdolność do wtrącania CaCO_3 , natomiast woda infiltracyjna nabiera właściwości korozyjnych.

Zmniejszenie stężenia tlenu razem z pojawiającą się korozyjnością wody powoduje sprzyjające warunki do rozpuszczenia tlenków żelaza i manganu w gruncie, a przez to pojawienia się tych związków w wodzie ujmowanej ze studni. Stwierdzono tym samym, że na ujęciu Dębina woda powierzchniowa nabiera cech wody podziemnej.

7. Stwierdzono, że proces sztucznej infiltracji skutecznie usuwa surfaktanty zwłaszcza na pierwszym odcinku drogi infiltracji, gdzie panują dobre warunki do biodegradacji. Efektywność usuwania anionowych związków powierzchniowo czynnych osiągała wartość 69%, a niejonowych związków powierzchniowo czynnych 95%.
8. Udowodniono, że proces sztucznej infiltracji wpływa na usuwanie wybranych farmaceutyków z infiltrującej wody. Stwierdzono 42% usuwanie paracetamolu. Analiza zmian stężenia ketoprofenu na drodze infiltracji pozwala wnioskować o możliwym desorpcji.
9. Wykazano, że cechy chemiczne farmaceutyków, takie jak hydrofilowość i kryterium logP (lipofilowość) wpływają na ich zdolność do biodegradacji i adsorpcji. Biorąc pod uwagę w/w cechy, paracetamol wykazuje większą biodegradowalność niż ketoprofen. Niższa masa cząsteczkowa paracetamolu również przyczynia się do jego lepszej biodegradacji w porównaniu z ketoprofenem. Biorąc pod uwagę parametr pKa, paracetamol może również ulegać procesowi sorpcji w większym stopniu niż ketoprofen.

WNIOSKI UTYLITARNE

Interpretacja wyników badań dowiodła zgodnie z tezą 3, że *istnieją czynniki i parametry (dotyczące eksploatacji stawów infiltracyjnych, warunków hydrogeologicznych i jakości wody powierzchniowej) w szczególny sposób wpływające na efekty procesu sztucznej infiltracji, których odpowiedni dobór umożliwi intensyfikację tego procesu:*

1. Zastosowana metodyka badań efektów infiltracji, oparta o wykorzystanie terenowej instalacji badawczej składającej się z trzech piezometrów umieszczonych na drodze przepływu wody od brzegu stawu do studni układu lewarowego daje możliwość pełnego monitoringu zmian jakości wody i czasu retencji wody w gruncie.
2. Wykazano decydujący wpływ czasu retencji wody w gruncie na efekty procesu sztucznej infiltracji.
3. Udowodniono, że wyznaczenie czasu retencji wody w gruncie metodą empiryczną, opartą na pomiarze temperatury infiltrującej wody daje wiarygodne wyniki. Rozbieżności wyników otrzymanych za pomocą modeli matematycznych procesu przepływu z wykorzystaniem rzeczywistych parametrów granulometrycznych próbek gruntu wskazują konieczność stosowania na ujęciu pełnego monitoringu parametrów hydrogeologicznych w celu wyodrębnienia obszarów o pogarszającej się hydraulice.

4. Wykazano, że możliwa jest intensyfikacja procesu sztucznej infiltracji pod kątem osiąganych efektów oczyszczania jak i parametrów hydrogeologicznych poprzez wykorzystanie monitoringu pracy opartego na sieci studni pomiarowych. Na podstawie dobrze zaprojektowanego planu monitoringu można kolekcjonować dane w specjalistycznych programach i tworzyć modele określające rzeczywiste charakterystyki przepływu wody w gruncie z określeniem wektorów przepływu i zakresu migracji zanieczyszczeń.
5. Empirycznie stwierdzono, że podczas przepływu wody przez grunt dochodzi do wyczerpania tlenu ze względu na zachodzące procesy biodegradacji. Monitoring i utrzymanie poziomu natlenienia wody powierzchniowej umożliwia intensyfikację procesów tlenowej biodegradacji odgrywającej kluczową rolę w procesach usuwania makro i mikrozanieczyszczeń.
6. Wykazano, że woda infiltracyjna posiada znacznie mniejszą amplitudę zmian temperatury od wody z rzeki Warty. Stabilizacja warunków hydraulicznych, utrzymanie odpowiednio długich czasów retencji wody w gruncie zapewnia odpowiedni poziom ograniczenia wahań temperatury wody po infiltracji w porównaniu do wahań temperatury wody w stawie infiltracyjnym. Stabilizacja temperatury po infiltracji wpływa na zwiększenie niezawodności pracy ujęcia i stabilizację efektów pracy SUW.
7. Stwierdzono konieczność monitoringu obecności mikrozanieczyszczeń w wodzie rzeki Wart i w wodzie podczas infiltracji ze szczególnym uwzględnieniem mikrozanieczyszczeń wymagających natychmiastowych działań do których należą farmaceutyki, surfaktanty i inne wymienione nowej Dyrektywie Wodnej.
8. Wykazano, że ujęcie oparte na sztucznej infiltracji jest kluczowe w zarządzaniu bezpieczeństwem jakości i dostaw wody oraz konsekwencjami czasowego odcięcia ujęcia. Wpływa na bezpieczeństwo wodne i zachowanie ciągłości dostaw w przypadku przekroczenia alarmowych stężeń na ujęciu wody z Warty, ze względu na zapewniony rezerwuuar wody w stawach infiltracyjnych.

8. LITERATURA

1. Dymaczewski Z., Sozański M. (2002). *Wodociągi i kanalizacja w Polsce tradycja i współczesność*. Wydawca Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych.
2. Gimbel R., Jekel M., Ließfeld R. (2008). *Podstawy i technologie uzdatniania wody. Tom 1*. Oficyna Wydawnicza PROJPRZEMKO.
3. Dostęp online: <https://www.kierunekwodkan.pl/artukul,35642,a-woda-byla-z-warty-historia-wodociagow-poznania.html>.
4. Cwojdziniński J. (1964). *Poznańskie wodociągi od czasów najdawniejszych po dzień dzisiejszy*, Kronika Miasta Poznania, Poznań.
5. Chomicz I., Bartosik A. (2010). *100 LAT EKSPLOATACJI INFILTRACYJNEGO UJĘCIA WODY DĘBINA W POZNANIU – CZAS NA ZMIANY*, AQUANET S.A., Poznań.
6. Gabryszewski T., Wiczyński A. (1985). *Ujęcia wód podziemnych*, Arkady, Warszawa.
7. Levinson M.I. (2008). *Surfactant Production: Present Realities and Future Perspectives*, Vol. 142, U. Zoller, P. Sosis, Ed., *Handbook of Detergents*, Part F: Production, Surface Science Series, CRC Press, Boca Raton, 1–38.
8. CESIO, CESIO Industry Statistics, European Committee of Surfactants and their Organic Intermediates. (2017). Available at: <https://www.cesio.eu/index.php/information-centre/industrydata> (Accessed June 30, 2019).
9. Cowan-Ellsberry C., Belanger S., Dorn P., Dyer S., McAvoy D., Sanderson H., Versteeg D., Ferrer D., Stanton K. (2014). *Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America*. Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 44, 1893–1993.
10. Ivanković T., Hrenović J. (2010). *Surfactants in the environment*. Arch. Ind. Hyg. Toxicol., 61 95–110.
11. Pettersson A., Adamsson M., Dave G. (2000). *Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products*. Chemosphere, 41, 1611–1620.
12. Taylor, D. (2015). *The Pharmaceutical Industry and the Future of Drug Development*. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 1–33.
13. Kot-Wasik A., Dębska J., Wasik A., Namiesnik J. (2006). *Detremination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in natural waters using off-line and on-line SPE followed by LC coupled with DAD-MS*. Chromatographia, 64, 13–21.
14. Santos L.H.M.L.M., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M. (2010). *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*. J. Hazard. Mater., 175, 45–95.
15. Rocca L.M., Gentili A., Caretti F., Curini R., Pérez-Fernández V. (2015). *Occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface waters of Central Italy by liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. Int. J. Environ. Anal. Chem., 95, 685–697.

16. Hamman E., Stuyfzand P.J., Greskowiak J., Timmer H., Massmann G. (2016). *The fate of organic micropollutants during long- term/ long- distance river bank filtration*. Sci. Total Environ., 545/546, 629–640.
17. Okońska M., Marciniak M., Zembrzuska J., Kaczmarek M. (2019). *Laboratory investigations of diclofenac migration in saturated porous media—A case study*. Geologos, 25, 213–223.
18. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., Lofrano G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from water and wastewater by adsorption proces*. Published in: Emerging compounds removal from wastewater, Chapter 2, Netherlands, Springer. 15-37.
19. Dymaczewski Z., Falkowska J., Frąckowiak A., Jeż-Walkowiak J., Nawrot J., Dudek L., Topór T. (2020). *The impact of filtration materials microstructure on its autoactivation for manganese removal from groundwater*. Minerals, 10(6): 502.
20. Dragon K., Górski J., Kruć R., Drożdżyński D., Grischek T. (2018). Removal of natural organic matter and organic micropollutants during riverbank filtration in Krajkowo, Poland. Water, 10(10) 1457.