



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Wydział Inżynierii Środowiska i

Energetyki

Instytut Inżynierii Środowiska

i Instalacji Budowlanych



ROZPRAWA DOKTORSKA

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. STRESZCZENIE	3
2. ABSTRACT.....	6
3. WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	9
4. WYKAZ POZOSTAŁEGO DOROBKU DOKTORANTA.....	10
5. WPROWADZENIE I MOTYWACJA ROZPRAWY	12
6. CEL, TEZY I ZADANIA BADAWCZE.....	15
7. ZAKRES I METODYKA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ	16
7.1 Terenowa instalacja badawcza	16
7.2. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 1 - Wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych sztucznej infiltracji	17
7.3. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 2 - Określenie efektywności usuwania makrozanieczyszczeń i zanieczyszczeń mikrobiologicznych w procesie sztucznej infiltracji	19
7.4. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 3 - Określenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sztucznej infiltracji	21
7.5. Zakres i metodyka zadania badawczego nr 4 - Określenie kluczowych czynników i parametrów wpływających na intensyfikację procesu wstępnego uzdatniania wody na ujęciu infiltracyjnym.....	23
8. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ.....	24
9. WNIOSKI	47
10. LITERATURA	50

Załączniki:

1. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta- **publikacja A1**
2. Publikacja A1
3. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A2**
4. Publikacja A2
5. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A3**
6. Publikacja A3
7. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A4**
8. Publikacja A4
9. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A5**
10. Publikacja A5
11. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A6**
12. Publikacja A6
13. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A7**
14. Publikacja A7
15. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A8**
16. Publikacja A8
17. Oświadczenie o wkładzie procentowym autorów publikacji oraz opis wkładu doktoranta - **publikacja A9**
18. Publikacja A9

1. STRESZCZENIE

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.

Badania opisane w cyklu publikacji poświęconych procesowi sztucznej infiltracji były prowadzone w latach 2018-2022 na ujęciu infiltracyjnym Dębina w Poznaniu na terenowej instalacji badawczej. Podczas badań prowadzono monitoring jakości wody powierzchniowej i infiltrującej oraz parametrów hydrogeologicznych. Instalacja terenowa umożliwiała pomiary i pobór wody z ośmiu punktów: rzeka Warta, staw infiltracyjny nr 9/10, w części początkowej, środkowej i końcowej, piezometry (PP1, PP2 i PP3) oraz studnia lewarowa.

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.

W oparciu o interpretację wyników badań własnych dowiedziono, że postawione tezy są prawdziwe czego dowodem jest wysoki efekt usuwania mikroorganizmów szczególnie bakterii z grupy Coli i Escherichia Coli oraz wysoka efektywność obniżania wskaźników i parametrów jakości wody: barwy 56%, mętności 94%, zawiesiny ogólnej 93%, chlorofil 97%, OWO 55%.

Analizując drogę infiltracji jako reaktor fizyczno-chemiczno-biologiczny 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. 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. 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 - 96,93 %, i niską usuwania substancji humusowych 4,57%. Analiza układu węglanowo-wapniowego infiltrującej wody wykazała, że 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. 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%. 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 możliwej desorpcji. 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.

W pracy wskazano na czynniki i parametry w istotny sposób wpływające na efekty procesu sztucznej infiltracji, których odpowiedni dobór umożliwia jego intensyfikację. Należą do nich czas retencji wody w gruncie, temperatura wody, odczyn wody, metoda i zakres monitoringu oraz zachowanie reżimu eksploatacyjnego ujęcia infiltracyjnego.

2. ABSTRACT

The artificial infiltration process utilizes natural physical, chemical, and biological processes leading to highly effective preliminary water purification. As water flows through the ground, filtration, adsorption, ion exchange, and biodegradation occur. These processes occur with varying intensity depending on the hydrogeological and operational conditions of the intake, the pond's operating cycle, and the physicochemical conditions of the aquatic medium.

The research described in the series of publications devoted to artificial infiltration was conducted between 2018 and 2022 at the Dębina infiltration intake in Poznań, using a field research facility. During the research, surface and infiltrating water quality, as well as hydrogeological parameters, were monitored. The field facility enabled measurements and water sampling from eight points: the Warta River, infiltration pond no. 9/10 (in the initial, middle, and final sections), piezometers (PP1, PP2, and PP3), and a siphon well.

The aim of the study was to determine the parameters and factors that determine the high efficiency of the artificial infiltration process and, consequently, to determine the possibilities of intensifying the process that promote the removal of macro- and micro-pollutants from surface water intakes.

Based on the stated objective of the study, the following theses were formulated:

Thesis 1

The artificial infiltration process possesses the characteristics of all three basic technological barriers implemented at varying levels of efficiency, increasing the safety and stability of the entire technological system for surface water intake treatment.

Thesis 2

The infiltration pond is a physicochemical-biological reactor whose operation leads to highly effective purification of infiltrating water, removing organic compounds and macro- and micropollutants.

Thesis 3

There are factors and parameters (related to the operation of infiltration ponds, hydrogeological conditions, and surface water quality) that specifically influence the effects of the artificial infiltration process. Their appropriate selection enables the intensification of this process.

To prove the proposed theses, the following research tasks were formulated and carried out at a field research facility located at the infiltration intake:

1. Determining the hydrogeological parameters of artificial infiltration,
2. Determining the removal efficiency of macropollutants and microbiological contaminants in the artificial infiltration process,
3. Determining the removal efficiency of selected micropollutants in the artificial infiltration process,

4. Determining the key factors and parameters influencing the intensification of the preliminary water treatment process at the infiltration intake.

Based on the interpretation of the research results, it was proven that the theses put forward are true, as evidenced by the high effect of removing microorganisms, especially bacteria from the Coliform group and *Escherichia Coli*, and the high efficiency of reducing water quality indicators and parameters: color 56%, turbidity 94%, total suspended solids 93%, chlorophyll 97%, TOC 55%.

Analyzing the infiltration route as a physicochemical-biological reactor, it was demonstrated that biodegradation processes predominate over adsorption processes in the first section of the infiltration route (from the pond to piezometer PP-1). Adsorption processes predominate in subsequent sections of the water flow through the ground. The initial high infiltration efficiency is associated with aerobic biodegradation processes. It was demonstrated that the [WE-OWO] efficiency index (determined as the quotient of the TOC reduction efficiency in the infiltration process and the water retention time in the ground) can be used to determine the intensity of the infiltration process. Based on the calculated WE-OWO coefficient and the EMS test, it was determined that the aerobic biodegradation process is highly intensive in the first section of the infiltration. It was proven that the use of advanced LC-OCD chemical analysis allows for determining the change in the characteristics of organic pollutants present in surface water and in the water after infiltration, providing a basis for developing a concept and optimizing the treatment of the intake water after infiltration. High biopolymer removal efficiency was demonstrated at 96.93%, while low humic substance removal efficiency was 4.57%. Analysis of the calcium-carbonate system of the infiltrating water revealed that the infiltrating water was becoming corrosive. Reducing oxygen concentration, coupled with the increasing corrosiveness of the water, created favorable conditions for the dissolution of iron and manganese oxides in the soil, and consequently, for the appearance of these compounds in the water drawn from the well. It was thus concluded that the surface water at the Dębina intake was acquiring groundwater characteristics. The artificial infiltration process was found to effectively remove surfactants, especially in the first section of the infiltration path, where conditions were favorable for biodegradation. The removal efficiency of anionic surfactants reached 69%, and of nonionic surfactants at 95%. The artificial infiltration process was proven to influence the removal of selected pharmaceuticals from the infiltrating water. Paracetamol removal was observed at 42%. Analysis of changes in ketoprofen concentration during infiltration allows for the possibility of desorption. It has been shown that the chemical characteristics of pharmaceuticals, such as hydrophilicity and logP (lipophilicity), influence their biodegradability and adsorption capacity. Considering these characteristics, paracetamol exhibits greater biodegradability than ketoprofen. The lower molecular weight of paracetamol also contributes to its better biodegradability compared to ketoprofen. Considering the pKa parameter, paracetamol may also undergo sorption to a greater extent than ketoprofen.

The thesis identifies factors and parameters that significantly influence the effects of artificial infiltration. Proper selection of these parameters allows for the intensification of this process. These include water retention time in the ground, water temperature, water pH, monitoring method and scope, and the operational regime of the infiltration intake.

3. 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 non-steroidal 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.

4. 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.

5. 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].

Miejscem 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 drobnodispersyjnych 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.

6. 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.

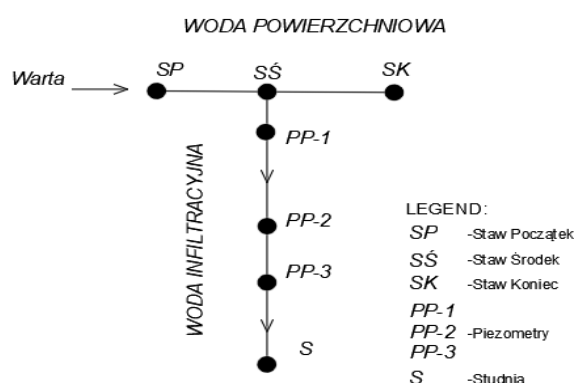
Na potrzeby udowodnienia postawionych tez, sformułowano następujące zadania badawcze realizowane na terenowej instalacji badawczej zlokalizowanej na ujęciu infiltracyjnym:

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.

7. ZAKRES I METODYKA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

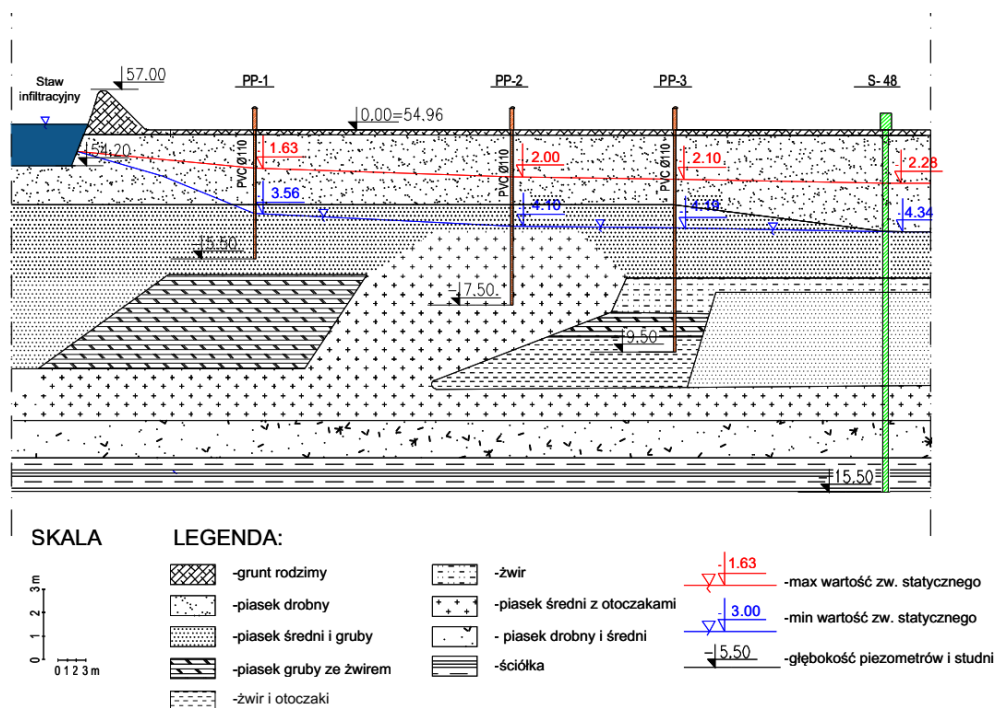
7.1 Terenowa instalacja badawcza

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

7.2. 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 na terenowej 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 wpływ 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].

7.3. 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.

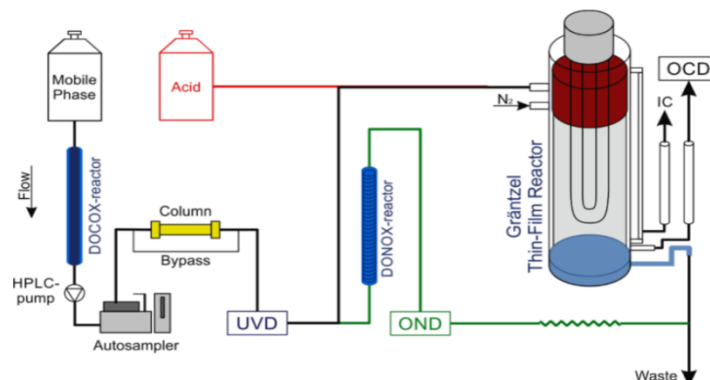
Oznaczenie ogólnego węgla organicznego wykonano za pomocą analizatora TOC/TN Multi N/C 3100 firmy Analytik Jena, Niemcy. Do określenia stężenia ogólnego węgla organicznego zastosowano metodę różnicową, która polega na analizie całkowitej zawartości węgla w próbce zarówno organicznego jak i nieorganicznego 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

7.4. 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 wody pobranych 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 absorpcję dla długości fali $\lambda_{\max}$ = 652 nm, natomiast dla surfaktantów niejonowych przyjęto długość fali $\lambda_{\max}$ = 468 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 absorpcji 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 na 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 farmaceutyków na 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.

7.5. 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.

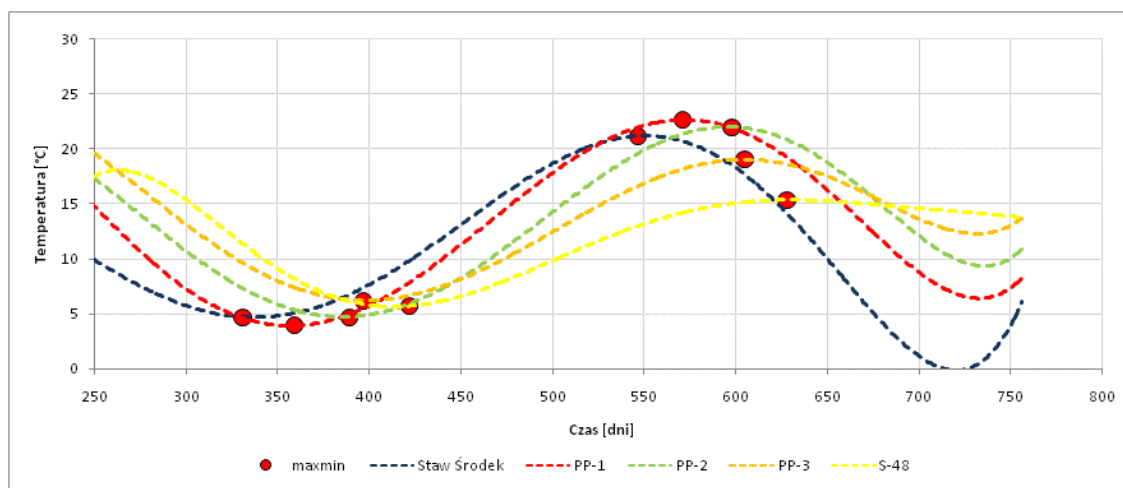
8. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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
	Odchylenie std	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].

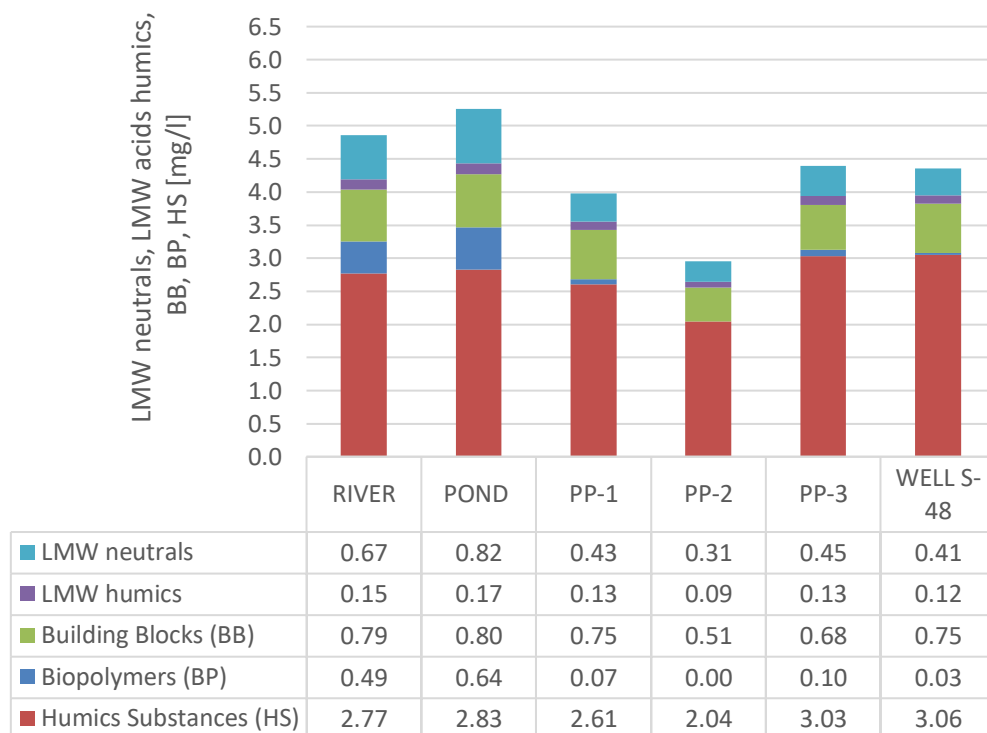
Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec	Staw Środek	PP-1	PP-2	PP-3	S-48
Bakterie mezofilne [CFU/1mL]	Min	220	350	60	20	10	10	10	10
	Max	30000	37800	10200	5760	2880	6240	5290	7680
	Mediana	2400	2100	625	690	420	575	320	1475
Bakterie psychrofilne [CFU/1mL]	Min	1120	1170	140	960	10	10	10	10
	Max	19200	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.

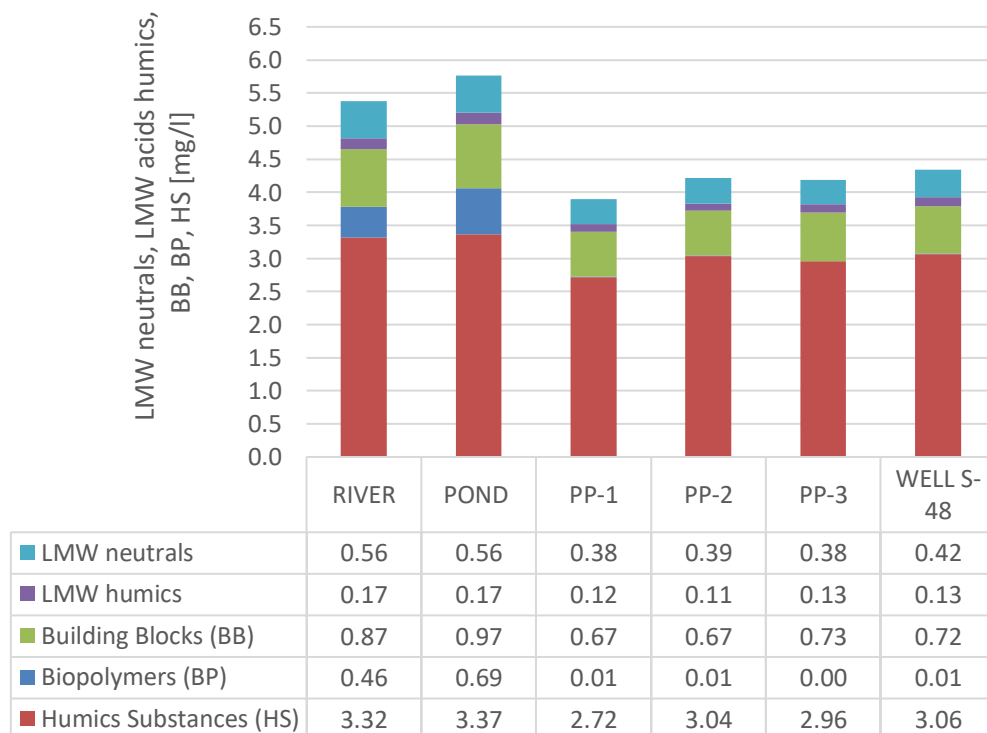
Parametr		Warta	Staw Początek	Staw Koniec	Staw Środek	PP-1	PP-2	PP-3	S-48
Bakterie mezofilne [CFU/1mL]	Min	70	80	60	20	0	0	0	0
	Max	30000	37800	10200	28900	2880	6240	6720	15120
	Mediana	1160	1160	570	650	62	80	70	320
Bakterie psychrofilne [CFU/1mL]	Min	80	380	140	380	10	0	10	10
	Max	19200	20500	11520	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</i> <i>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.

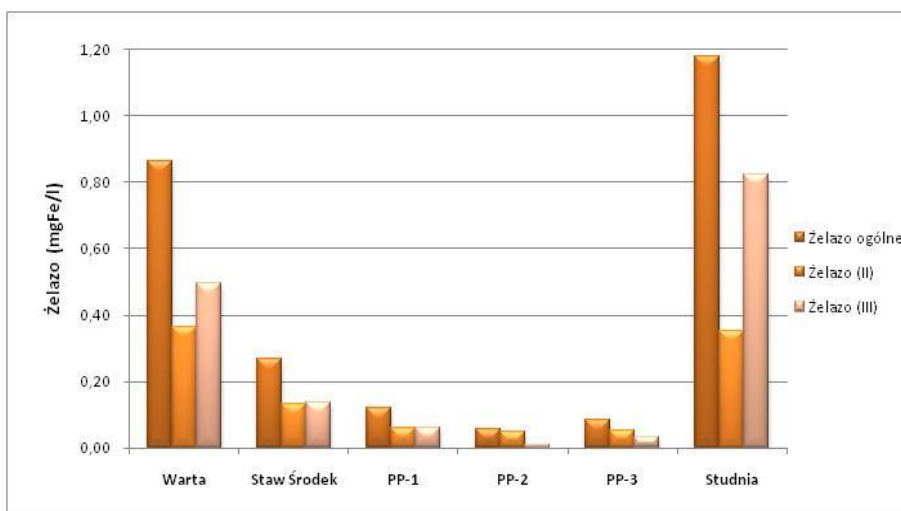
W tabeli nr 13 przedstawiono średnie wartości zasadowości ogólnej, odczynu rzeczywistego (pH), odczynu wody znajdujący się w stanie równowagi węglanowo-wapniowej (pHs) oraz Indeksu Langeliera (IL) wód pobranych w punktach pomiarowych.

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

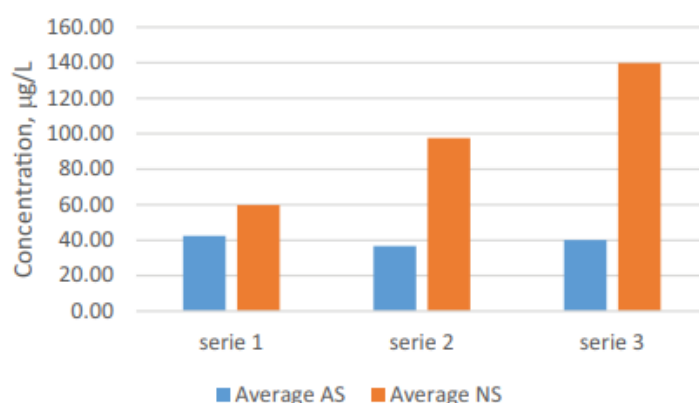
dominuje proces biodegradacji nad adsorpcją. Natomiast na kolejnych etapach przepływu wody dochodzi do zatrzymania biodegradacji i występują głównie procesy sorpcji od piezometru PP-2 aż do studni lewarowej S-48.

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.

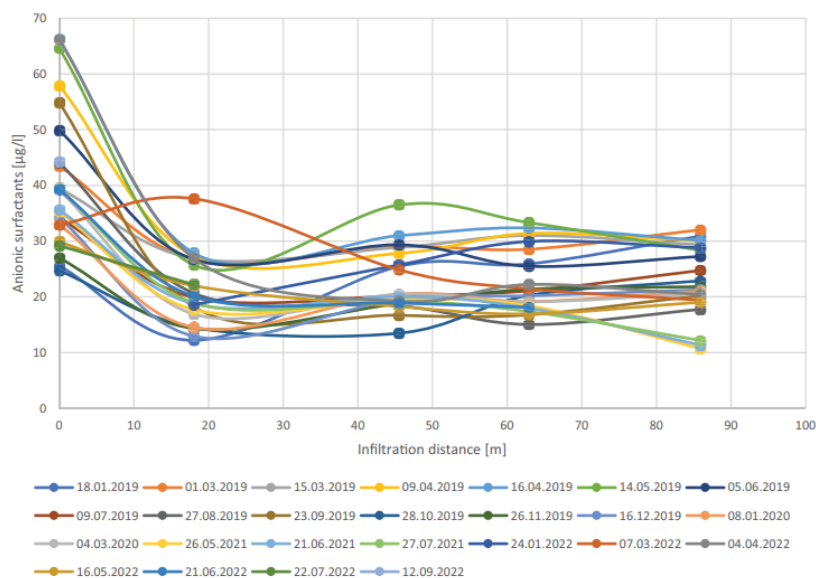
Uśrednione stężenia surfaktantów anionowych i niejonowych występujących w stawie infiltracyjnym dla wybranych serii badawczych przedstawiono na wykresie 8. W czasie pandemii nastąpił znaczny wzrost niejonowych związków powierzchniowo czynnych w stawie infiltracyjnym. Powodem było zwiększone zużycie środków 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.

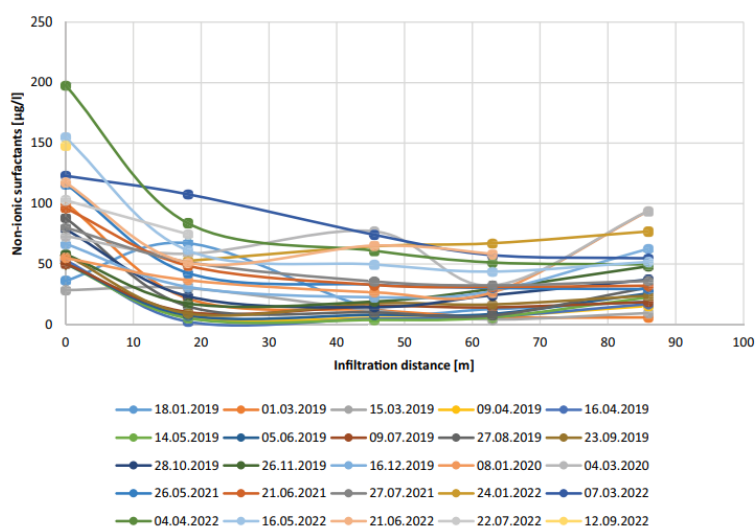


Rys.8. Średnie stężenia surfaktantów w stawie infiltracyjnym podczas badań od stycznia 2019 r. do września 2022 r.

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



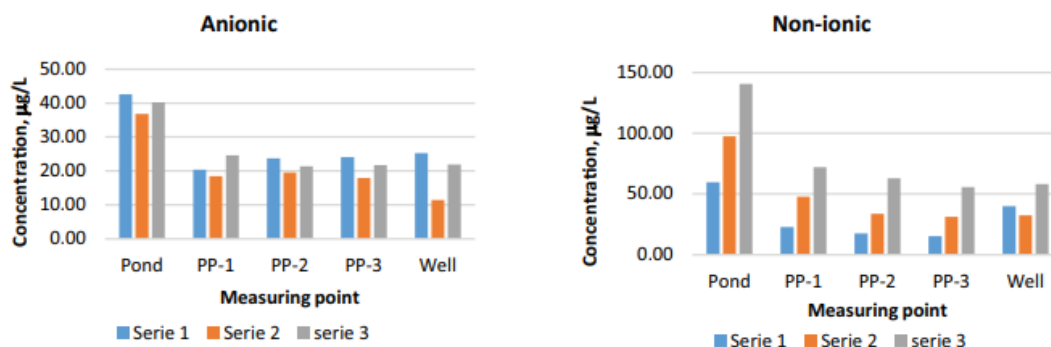
Rys.9. Stężenie anionowych związków powierzchniowo czynnych w zależności od drogi infiltracji [A8].



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

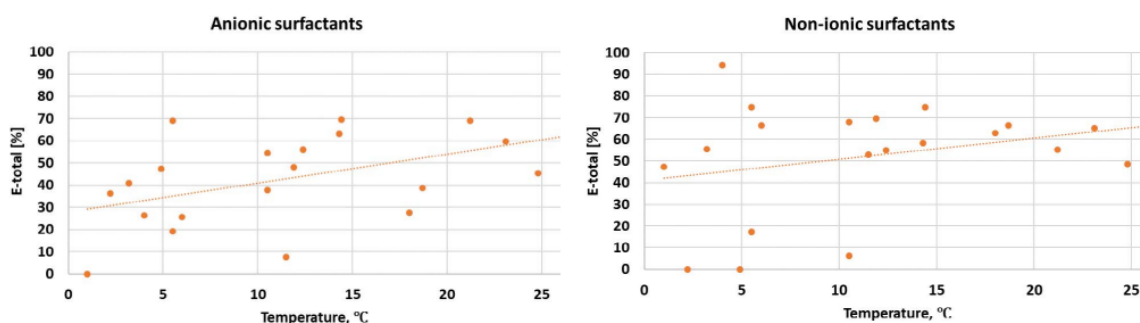
Wartości uśrednione badanych surfaktantów wyznaczone w trzech okresach badawczych przedstawiono na wykresie 11.

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.

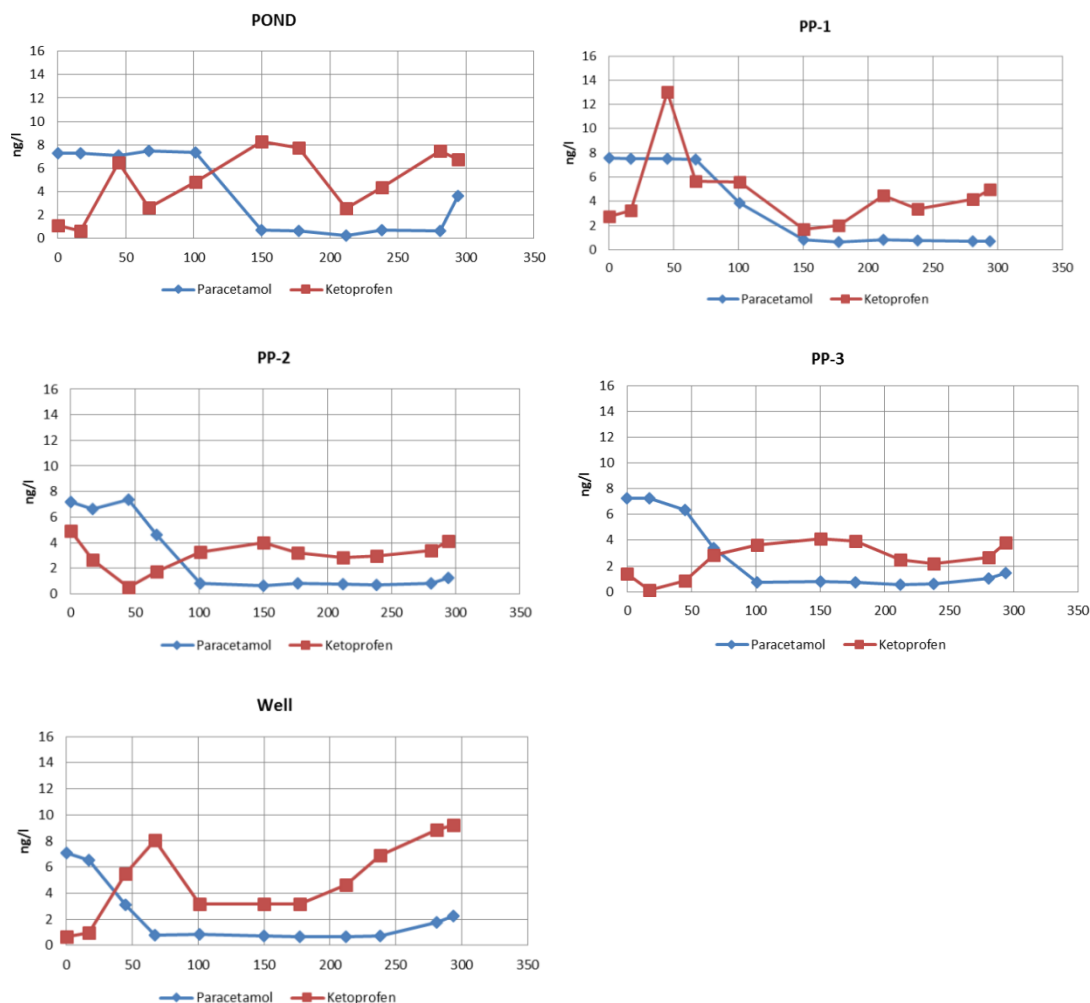


Rys.12. Korelacja między efektywnością usuwania badanych surfaktantów podczas infiltracji a temperaturą wody. [A8].

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.

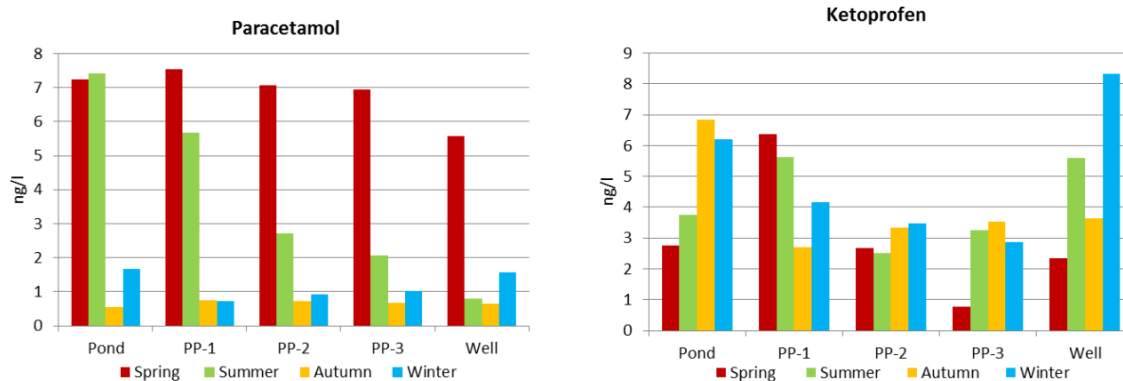
Badania były wykonane w okresie od 29.03.2019 r. do 21.01.2020 r. Na rysunku 13 przedstawiono wartości stężeń ketoprofenu i paracetamolu w wodzie powierzchniowej i infiltrującej w całym okresie badawczym.



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

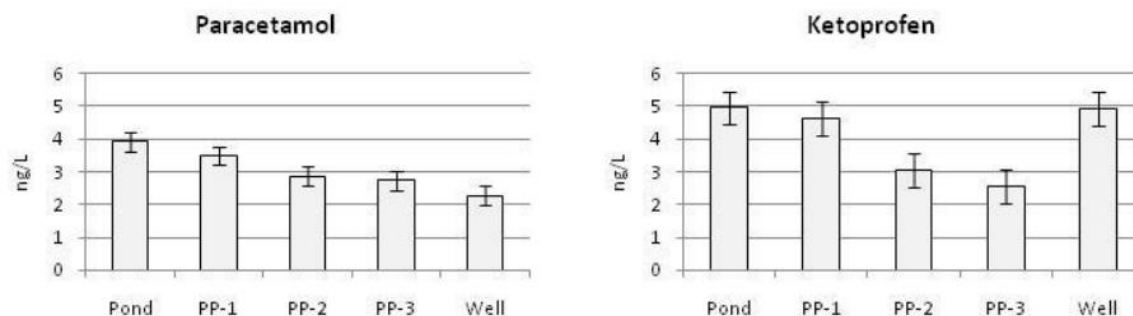
Stężenia paracetamolu i ketoprofenu mierzone w ciągu roku, wskazują, że stężenie ketoprofenu w wodzie powierzchniowej ze stawu nie zależy od pory roku, jak ma to miejsce w przypadku paracetamolu.

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 sedymentacji 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.

9. WNIOSKI

Wnioski, z podziałem na poznawcze i użytkowe, 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:*

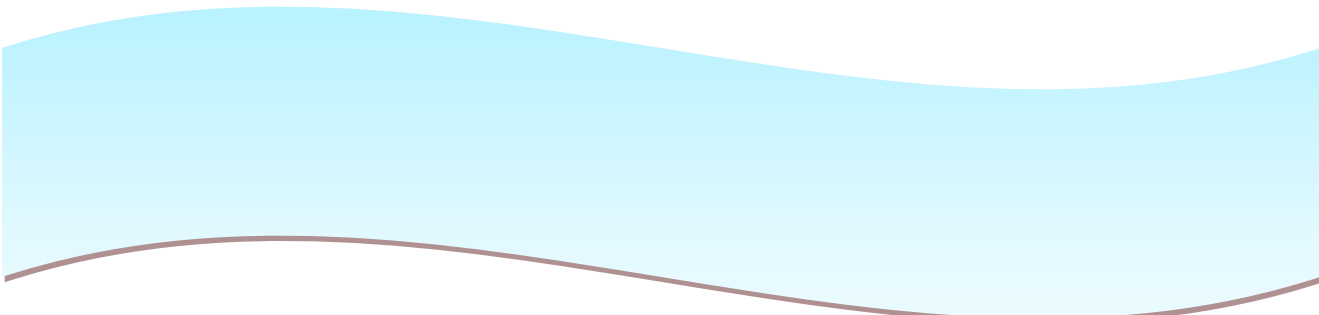
1. Zastosowana metodyka badań efektów infiltracji, oparta o wykorzystanie terenowej instalacji badawczej składającej się z trzech piezometrów umieszczonych na drodze przepływu wody od brzegu stawu do studni układu lewarowego daje możliwość pełnego monitoringu zmian jakości wody i czasu retencji wody 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 osiągniętych 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.

10.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., Wiczysty 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 process*. 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.



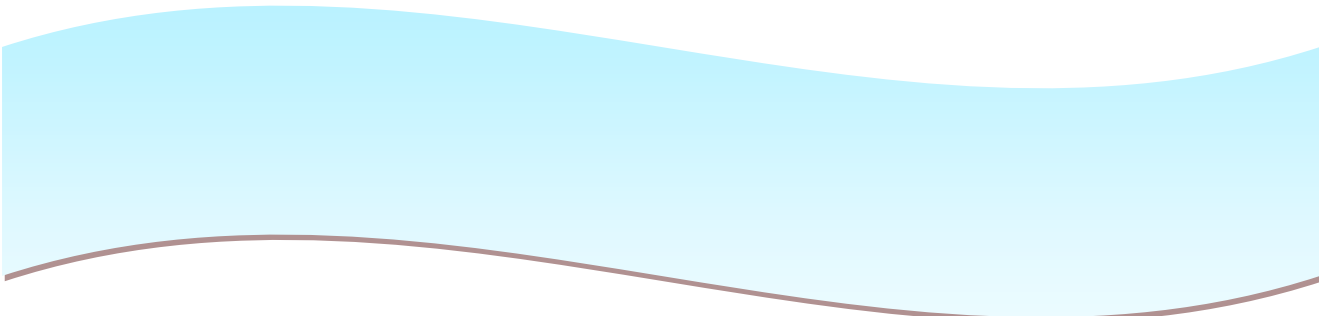
Załącznik A1

*Redefining the purpose, goals and methods of disinfection
in contemporary water supply systems*

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Redefining the purpose, goals and methods of disinfection in contemporary water supply systems

Zbysław Dymaczewski*, Joanna Jeż-Walkowiak, Michał Michałkiewicz,
Marek M. Sozański, Aleksandra Makala

Poznan University of Technology, Institute of Environmental Engineering and Building Installations

*Corresponding author's e-mail: zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl

Keywords: monitoring, disinfection, water conservation, water safety, multiple barriers.

Abstract: This paper presents a new concept of disinfection traditionally applied in water treatment systems. The new definition of this process results from the change in its functionality, aims and methods, which guarantee high quality of water supply.

The literature review and technical practice demonstrate a demand for disinfection to act as a functional element of the integrated water distribution system and an active intermediate link between the technology of water treatment and the water distribution network.

The presented concept of a disinfection process enables evaluation of water treatment, increases its effectiveness in integrated water treatment systems. Such defined disinfection addresses water conservation and its biological stability within the water supply network.

The presented here new concept of disinfection assigns its new role and function in the integrated water distribution system. The controlling and diagnostic function of the disinfection defined in the paper provides a transparent and comprehensive method, with considerable application in experimental design, as well as practical solutions for integrated water distribution systems.

The origins of disinfection

Every technological process has its own tradition and history as well as characteristic factors and reasons that determine its origin and development. This in particular relates to disinfection – decontamination of water as a process of destruction and/or removal of pathogenic microbes and endospores with physical and chemical methods. Disinfection is henceforth the primary aim of water treatment while the biological (i.e. virological, bacteriological and parasitological) quality of drinking water is the main criterion of its usability.

Water treatment technology including disinfection originated in the 19th century in response to widely spreading “water-borne epidemics”, i.e. the infectious diseases spreading via water courses and affecting the digestive system. The development of microbiology and epidemiology, especially the discoveries of Louis Pasteur and Robert Koch solved the problem of the “water-borne epidemics” through the development of prevention methods. Technological advancement of the water treatment methods, in particular the collection of sewage by means of the closed ducts system and its treatment with disinfection radically improved public health and eliminated water-borne diseases. This led to a change in urban wastewater management systems, marked by a permanent introduction of water treatment and sewage treatment plants (Fig. 1). In those complex water supplying systems (WSS) the water treatment

plant technology provides the infrastructure that guarantees high quality of drinking water.

Chlorine played a major role in the development of disinfection methodology, which helped to eradicate waterborne diseases and significantly improved public health.

The important factors of chlorine application were as follows:

- Hypochlorous acid (HOCl) was a strong and durable germicidal agent, mainly reducing number of vegetative forms of harmful bacteria that affected the digestive system,
- foolproof structure of the vacuum chlorinator designed at that time,
- relatively low costs of chlorine.

The effectiveness of chlorine disinfection is a function of its dose and the contact time, as well as temperature, pH, physicochemical and microbiological content of the treated water.

The effective dose of chlorine $Dos(Cl_2)$ for the removal of the most potentially harmful microorganisms (not all) associated with disease affecting the digestive system is presented by the following function (1):

$$Dos(Cl_2) = Dem(Cl_2, 0.5h) + (0.1-0.3) \text{ mgCl}_2/\text{L} \quad (1)$$

Where: $Dem(Cl_2, 0.5h)$ is the total chlorine demand (mainly as HOCl) in all the chemical reactions of digestion in the first

thirty minutes after the introduction of chlorine to the water treatment system; the numerical variable (0.1–0.3) mgCl_2/L describes the residual free chlorine essential in the disinfection process.

Total chlorine demand indicates the physicochemical composition of water, and its value depends on:

- the degree to which the pathogens are protected by the contaminants against the disinfection by chlorine,
- the amount of disinfection by-products (DBPs).

The above function (Eq. 1) defines a method for estimating a dose of chlorine $\text{Dos}(\text{Cl}_2)$ required in the disinfection and the measure of its effectiveness with regards to the removal of bacteria. The effectiveness of the water treatment is indicated by residual free chlorine of at least 0.1 mg/L after thirty minutes of the application.

An important achievement of disinfection technology is the development of drinking water quality control described by a number of bacteriological parameter limits for endospores of pathogens, including the presence of *Escherichia coli* as an indicator of contaminated water.

The new role of disinfection in the provision of safe drinking water

Drinking water safety (Huck and Coffey, 2003, Sozański and Huck 2007) is a term which:

- covers a whole set of problems related to public health risks resulting from life-long water consumption,
- stimulates readiness of the integrated water supply system for active prevention of disruptions leading to malfunction or inefficiency.

Drinking water safety control in the integrated water supply system (WSS) can be achieved through an assessment of the effects and characteristics of the disinfection process described as:

- the final and effective barrier for pathogens including microorganisms resistant to conventional methods of disinfection,
- the factor responsible for monitoring and diagnostics of the water treatment technology prior to disinfection,
- the agent affecting water conservation in the distribution system.

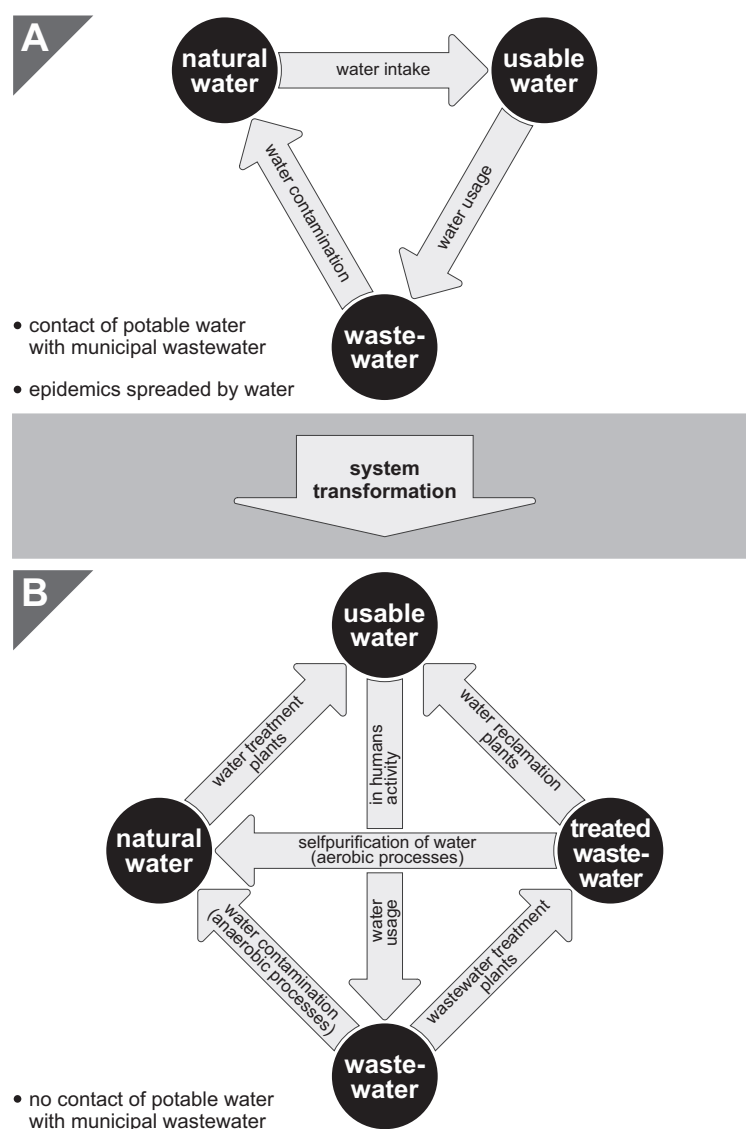


Fig. 1. Conceptual model of the water supply systems (A) prior to the development of water treatment technology and (B) in modern water supply systems

These three integrated and complementary aims of disinfection dictate its formative functionality as a link between water treatment and water distribution, responsible for monitoring and the diagnostics in the integrated WSS. In this framework, disinfection achieves the stable high quality of drinking water. Given current technology, it is still difficult to accomplish these three aims especially in the systems that incorporate treatment of the surface water (Pharand et al. 2015, Hamouda et al. 2016). These issues need to be addressed by pilot studies that could investigate a detailed design of water treatment technology, integrated with the aims of disinfection (Bellamy et al. 1998). The World Health Organization (WHO) recommends that a technological solution that fully integrates WSS and disinfection should be prioritized, as the microbiological contamination of water is considered the greatest health risk with rapid and widespread consequences (WHO 2000). In contrast, the chemical contamination of water (e.g. the cumulative toxic contamination with heavy metals) causes undesirable health problems in a much longer term and is therefore assigned a lower priority by WHO.

The effective disinfection eliminating microorganisms present in water cannot be achieved by disinfection as a stand-alone process as presented in the model of “terminal barrier”, which assumes that disinfection acts as the final epidemiological and sanitary element independent from the other stages of water treatment. The limitations of this concept were identified in many cause-effect and experimental studies which suggest that:

- there is a great variety of microorganisms (viruses, bacteria, protozoa) in the surface water with a significant resistance to the disinfectants used in water treatment, e.g. intestinal viruses, bacteria spores and protozoan cysts (Banihashemi et al. 2015, Fortmann-Roe et al. 2015),
- it is currently impossible to effectively remove pathogens with an application of physical and chemical methods without forming undesirable disinfection by-products (Costet et al. 2011, Chuang and Tung 2014, Hua et al. 2015),
- the water distribution system is a large, specialized and not well inspected physico-chemical and biological hydraulic reactor with ideal conditions for the recontamination of water (Lipponen et al. 2004, Hoefel et al. 2005, Zhang et al. 2009, Scott et al. 2015).

The results of the studies demonstrate a demand for disinfection to act as a functional element of the integrated water distribution system and an active intermediate link between the technology of the water treatment and water distribution network. The new concept of the disinfection process assumes its controlling and diagnostic functions. This concept can be applied to aid evaluation of the water treatment process leading to increase its effectiveness and concerns water conservation and its biological stability in the water supply network. This model of disinfection with its monitoring functionality (Fig. 2) allows for the evaluation of expected disinfection effects, as well as adjustments during the operation of the water distribution system (decisions related to the operation of the water treatment plant and the maintenance of water network are based on the interpretation of the monitoring results).

The monitoring structure consists of four integrated monitoring loops with different range.

Individual monitoring loops include:

Loop 1:

- evaluation of disinfection (removal of microorganisms, formation of by-products),
- selection of the type and dose of disinfectant.

Loop 2:

- assessment of water treatment processes (removal of suspended solids and pathogens, decreasing turbidity and colour as well as TOC, DBP and their precursors) and disinfectant demand,
- intensification of treatment effects, especially regarding the above indicators.

Loop 3:

- sanitary and physicochemical evaluation of water in the network including taste, odor, oxygen content, heterotrophic bacteria, content of the remaining disinfectant, DBP, organic compounds,
- improvement of the method and parameters of water disinfection, water quality protection and methods of cleaning the network.

Loop 4:

- assessment and comparison of sanitary and physicochemical quality of water entering the network and retained in it depending on the retention time,
- intensification of biological methods of water treatment to increase biological stability of water, as well as network cleaning (as in the third monitoring loop).

More specific applications of disinfection monitoring include:

- the effects of rapid filtration with coagulation and/or membrane filtration in the removal of pathogens resistant to classic disinfection methods (Huck et al. 2002, Hartshorn et al. 2014, Bodzek et al., 2019),
- the effects of chemical oxidation and/or UV radiation in pathogen inactivation (using classic methods), including the evaluation of the disinfectant dose and the concentration of by-products formed in relation to the physicochemical composition of the disinfected water (Jachimowski and Nitkiewicz, 2019),
- the evaluation of the type, the concentration and the retention time of the residual disinfectant remaining in the water network, which is responsible for preserving the biological water quality,
- the evaluation of the actual biological stability of water defined by the loss of the potential for the microorganisms to revive in relation to the methods and frequency of water network cleaning.

The role of disinfection as a controlling and diagnostic process requires an intensive water treatment technology in the integrated “multiple barrier” treatment systems (Fig. 3). In these systems the final 3rd barrier of pathogen inactivation and water conservation is integrated with the previous two barriers: the 1st barrier responsible for the removal of fine particles and some microbial pathogens (Upton et al. 2017) and the 2nd barrier – the removal of the dissolved organic compounds (Kaleta et al. 2017). In the 3rd barrier the disinfection aims at preserving the biological quality of the water in the water distribution network with the method of residual disinfectant.

The concept of the multiple barrier water treatment technology aims at effective treatment even in the unstable conditions including a sudden increase in the physicochemical or biological contamination of raw water (Pharand et al. 2015, Hamouda et al. 2016).

This is only possible if the processes of the two main technological barriers are stable and highly effective (Fig. 3) identified by:

- the 1st barrier that removes particle pollutants (e.g. colloids) and microorganisms which are particularly resistant to the traditional methods of the disinfection,
- the 2nd barrier that decreases the content of the soluble organic compounds in the water responsible for the production of the toxic disinfection by-products and the development of biological processes in the water distribution network.

Turbidity is used as the effectiveness indicator of the 1st barrier due to the adsorption properties of the small particles that act as the carriers for micro-pollutants and microbial pathogens protecting them from disinfectants (LeChevallier et al. 1981, Lusardi and Consonery 1999). The 1st barrier guarantees the effective removal of the pathogens, including those resistant to the traditional methods of the disinfection, if the turbidity is reduced below 0.1 NTU (Hoff 1978, Qualls et al. 1983, Phillippi et al. 2005).

The evaluation of the 2nd barrier is more complex and requires determination of the changes in the values of the biodegradable organic matter (BOM) indicators (Kooij et al. 1982) including:

- the assimilable (by the micro-organisms) organic carbon (AOC),
- the biodegradable dissolved organic carbon (BDOC).

The effective results of the 2nd barrier are described by the BOM parameter limits of $AOC \leq 10 \mu\text{gC/L}$ and $BDOC \leq 0.15 \text{ mgC/L}$. These limits are applied together with the residual disinfectant method (i.e. chlorine limit of $0.1\text{--}0.3 \text{ mgCl}_2/\text{L}$) which ensures the biological water stability in the network. In practice, it is difficult to achieve the technological effectiveness of the 2nd barrier by decreasing the concentration of the BOM parameters to the above limits.

In summary, the effective disinfection of the 3rd barrier is defined by a disinfectant – the chemical oxidant dose Dos(Ch.O.) in a method presented by equation (2).

$$\text{Dos(Ch.O.)} = \text{Dem(Ch.O.(Ret))} + \text{Dos(WC)} \quad (2)$$

The oxidant dose Dos(Ch.O.) should be greater than the oxidant demand – Dem(Ch.O.(Ret)) in the pipeline during its retention time (Ret), the difference being the amount of the disinfectant remaining in the water and preserving its biological stability – Dos(WC) .

The application of the residual disinfectant method in the biological water conservation is an alternative substitute of the real biological water stability, which is the principal goal in modern integrated water distribution systems.

Equation (2) may be used for monitoring the achievement of this goal during the operation of integrated water supply systems. In this multistage system with parallel processes

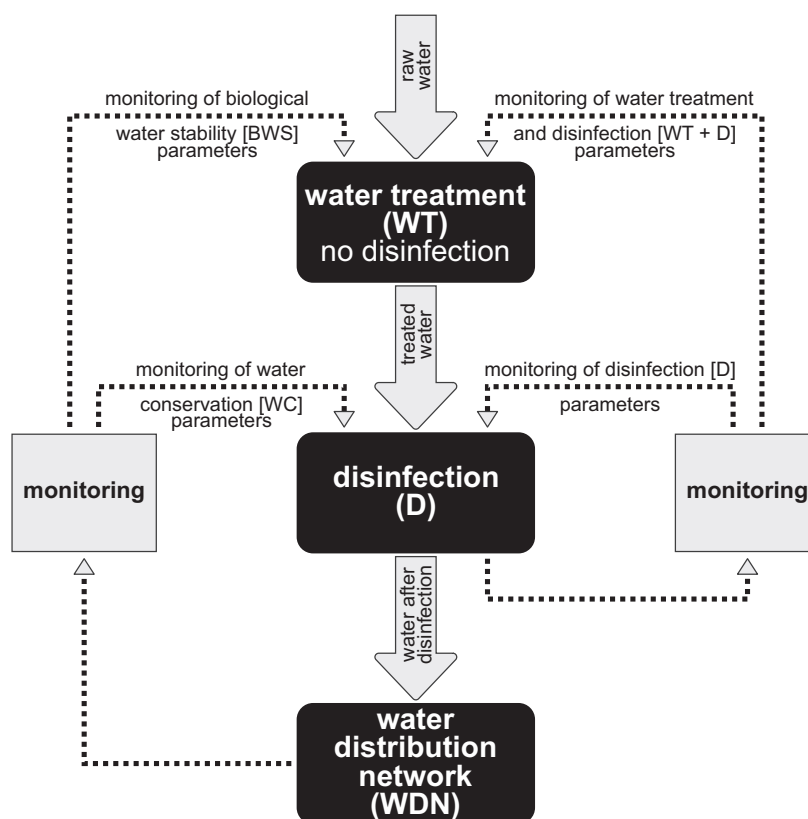


Fig. 2. Model of water treatment (WT) and the water distribution network (WDN) integrated with disinfection as an indirect link with comprehensive monitoring functionality

continuing over time, the following reduction targets have to be treated equally:

- Dem(Ch.O.(Ret)) by a decrease of the water retention time in the water network through its modernization (e.g. simplifying the structure of the network and minimizing the diameter of the pipes) and a more frequent cleaning of the network (e.g. the removal of biofilm from the pipes to reduce its metabolic activity);
- Dos(WC) as a result of an increased effectiveness of the 2nd and 3rd barriers (Fig.3) in relation to the microbiological or physicochemical pollutants e.g. AOC, BDOC, MAP (Hamouda et al. 2016).

The biological stability in the water network can be achieved through an application of the appropriate analytical method of its evaluation (e.g. AOC, BDOC) and by recognizing the causes and effects of interactions between the moment when water leaves the treatment plant and when the water becomes available in the distribution network (Banihashemi et al. 2015, Elhadidy et al. 2016). The distribution network can be considered as a large and specialized hydraulic-chemical and biochemical reactor with a long retention time. In the network there are zones of mixing and stagnation, and zones with oxidation and anaerobic conditions, which may strongly affect water quality. The incoming water is biologically and chemically stable, however its stability achieved by the treatment processes is

under a considerable risk if it is present in the network for a long time. The internal surface of pipes is mostly covered by deposits (sediments), which create optimal conditions for heterogenic bio-catalysis of many reactions. One of these processes is the biodegradation, leading to destabilization of the system, that must be rebalanced to achieve biological water stability adapted to conditions in the network.

The vast water networks of the huge industrial and urban agglomerations need to be divided into zones with the application of the hydraulic networks model. Disinfection in those zones would follow the same rules.

The integrated solution of disinfection for water conservation and biological water stability need multistage pilot studies and technical experiments in considering the overall water supply system. The issues that need to be addressed include, in particular, the water treatment technology, its biological stability in the network and the hydraulic characteristic of the distribution system.

Design of the disinfection process

– main aims of the research studies

The design of the disinfection process is a multistage mechanism dependent on:

- the state of knowledge,
- the results of the experimental studies,
- technological and economic interpretation of the results.

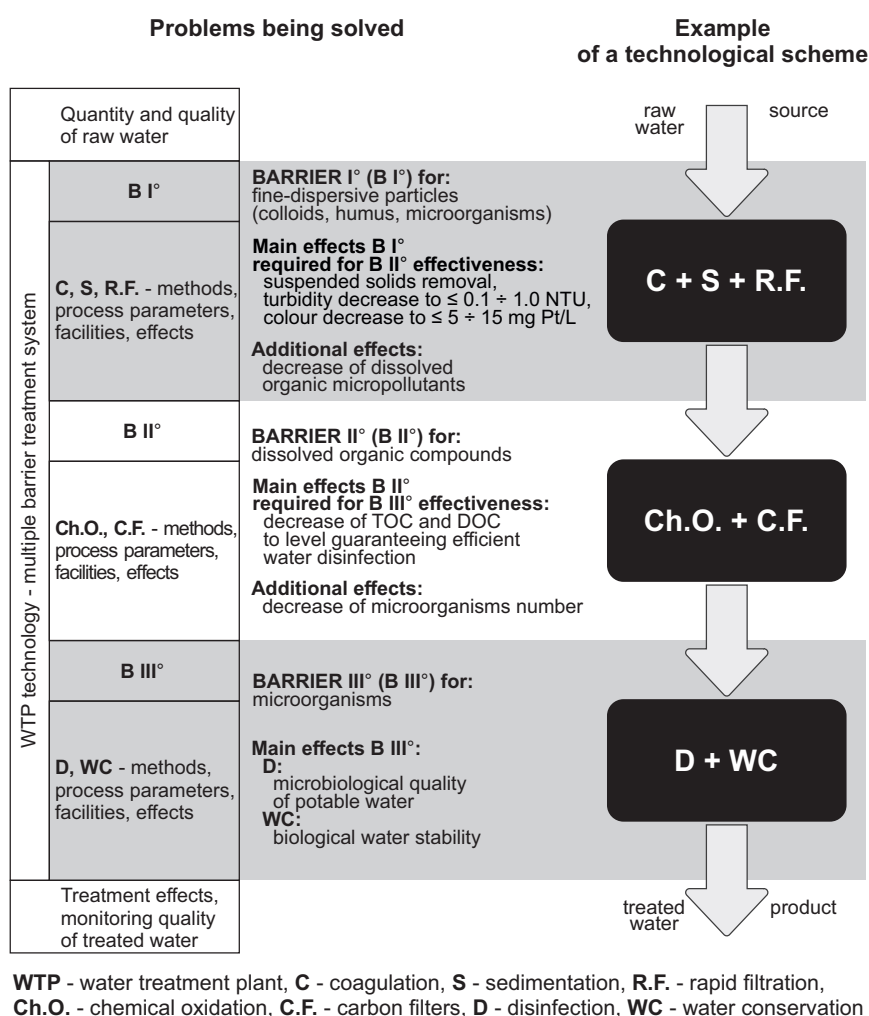


Fig. 3. Multiple barrier concept of the water treatment system

There are three classes of disinfection methods according to the mechanism of pathogen removal:

- chemical oxidation through an introduction of a disinfectant, e.g. Cl_2 , ClO_2 , O_3 , NH_2Cl and NHCl_2 ,
- photochemical UV radiation,
- separation techniques (e.g. coagulation with rapid filtration, membrane filtration).

In this classification the influence of thermodynamics is clear (distinct). The category of pathogen elimination through mechanical removal is the most effective group of disinfection methods in the above classification (Emelko 2001, Huck et al. 2001). The other methods of disinfection (i.e. chemical oxidation and UV radiation) can be limited by the potential conditions of the chemical processes, other chemical substances present in the water and the formation of the DBPs (Bellar et al. 1974, Rook 1974, Gunten and Pinkernell 2000, WHO 2000, Gumińska et al. 2010, Jachimowski and Nitkiewicz 2019). The best solution that guarantees water safety is based on integrated disinfection methods including all the three above categories (US EPA 1999, Dugan et al. 2001, Emelko 2001, Huck et al. 2001).

The key issues and aims of disinfection R&D are to determine:

- the required degree of pathogen inactivation during disinfection (described on the logarithmic scale) and by the processes preceding it (Hartshorn et al. 2014),
- the indicator microorganism for a chosen disinfection method, selected on the basis of the microbial resistance ranking and water quality,
- the effect of disinfection as a function of the concentration of the residual disinfectant (C) and the contact time (T) with a consideration of the structure and the hydraulic efficiency of the contact chamber, as well as the flow rate of the treated water (tracer method),
- the influence of the physicochemical and biological parameters of the water and their variability (e.g.: temperature, pH, turbidity, DOC) on the effects of disinfection (LeChevallier et al. 1981, Hartshorn et al. 2014).

Additionally, the experimental design of the chemical oxidation needs to address the following issues:

- the type of oxidant or oxidants, the dose, contact time and the points of application in the treatment train,
- the assessment of the type and concentration of the toxic DBPs depending on the type of disinfectant, the parameters of the processes involved and physicochemical characteristics of the treated water (e.g.: temperature, pH, turbidity, DOC),
- the set of conditions for which the processes will not exceed the safe concentration limits of the DBPs.

The most important aspect of the design process of disinfection concerns the application of the UV radiation. This method of disinfection is considered to be very effective and complementary to chemical oxidation. Expected efficiency of UV pathogen inactivation (especially of the indicator organism) needs further investigation by pilot microbiological studies in the physical, chemical and biological conditions simulating the technical installation.

The scope of the research and its design relate to:

- the properties and the composition of admixtures and/or contaminants in the water prior to disinfection, in

particular those affecting UV transmittance (turbidity, color, suspended solids, [Fe] and [Mn]),

- the radiation dose defined by the intensity and the time of radiation,
- characteristics of the disinfection process including the type of reactor and UV lamp, its distribution, and the water flow rate,
- the monitoring conditions described by the process parameters including the quality of treated water, the water flow rate, the radiation power and the results of the microbiological analysis before and after the disinfection,
- the disinfection by-products (type and concentration) as a function of the UV wavelength.

The assumed lack or minimal amount of by-products formed in UV-disinfection, should be the subject of a more complex research in the field of photochemistry (Włodyka-Bergier 2016). The photochemical transformations are the result of external electromagnetic radiation energy changing into chemical energy. Such transformations can occur when the disinfected water, depending on its physicochemical composition, is capable of absorbing the radiation. The interpretation of the photochemical reaction mechanism is possible due to the achievements of molecular spectroscopy and quantum chemistry.

In summary, the use of chlorine (Cl_2) in water treatment technology as the oxidizing disinfectant leads to both positive and negative effects. Its main attributes are versatility and effectiveness, which are decisive in its choice as the principal disinfectant. However, Cl_2 also leads to the production of harmful by-products of the oxidation which contain carcinogens and mutagens. This disadvantage limits Cl_2 application in the treatment of waste water and in the preliminary phase of the oxidation processes. The ambivalent nature of chlorine requires continuous water quality control at the intake and the distribution stages of the water supply system. It is however an undeniably important disinfectant of high quality treated surface water and underground water without organic content, e.g. humic acids.

Chlorine dioxide (ClO_2) and ozone (O_3) are very strong oxidizers applied in many water treatment systems as alternative or complementary disinfectants to chlorine, which leads to advantages and disadvantages. ClO_2 is a more effective disinfectant with a wider range of reactions, neutral in the presence of ammonia and not contributing to the production of highly toxic by-products of chlorine (e.g. trihalogenomethanes). ClO_2 is a more stable oxidizer than Cl_2 with a longer period as a residual disinfectant in the water distribution network. Nevertheless, its application as a disinfectant is limited to small doses (< 0.4 mg/L) due to the production of chlorites and chlorates, which are strong oxidizers considered as DBP formed during decomposition of the chlorine dioxide (Veschetti et al. 2005).

Ozone (O_3) is the chemical oxidant with the greatest potential in water treatment technology with additional application in other technological processes. This general functionality requires verification with experimental studies for specific local conditions of the water properties and characteristics. The chemical oxidation with O_3 in comparison with Cl_2 and ClO_2 , produces a minimal amount of toxic

oxidation bi-products especially in the absence of bromides. On the other hand, O_3 is an unstable chemical compound that readily contributes to the production of biodegradable organic carbon (BDOC) and hence reduces the stability of high water quality. It is, therefore, necessary to introduce extra biological filtration in the final stage of water treatment with ozone.

The disinfecting properties of O_3 result from its molecular structure while H^+ radicals, which are produced during the chemical O_3 oxidation, have practically no influence on the effectiveness of the disinfection process. The O_3 disinfection, as in the case of Cl_2 and ClO_2 , is most effective in direct contact with the endospores and viruses, but it decreases in contact with the microorganisms adsorbed by molecular colloids or in the biofilm structures of the corrosion residues (in the distribution network).

The most resistant to the disinfection processes, even with an application of ozone, are cyst, oocyst and protozoan spores.

The design of the disinfection process with chemical oxidation involves:

- two different approaches to the disinfection: (1) the complementary application of UV radiation with chemical oxidation regarded as the most effective method of disinfection, or (2) the applications of at least two different types of chemical oxidants with small doses repeated along the treatment network;
- the measure of efficiency of the disinfection described by an inactivation of at least 99% of the microorganisms, which is proportional to the concentration of the residual disinfectant and the contact time with the microorganisms in the treatment system ($f = CT$), and influenced by the conditions of water temperature, its reactivity and the hydraulic efficiency of the contact chamber;
- the effects of biodegradation in the water treatment and the biological stability of water (BSW), which are evaluated by the parameters of the biodegradable organic matter (BOM), e.g. AOC, BDOC and the microbiological available phosphorus (MAP). Their interpretation assumes that there are strong connections between: (1) the characteristics and biochemical properties of water, and (2) the activity of certain types of bacteria and comparative solutions of easily biodegradable compounds.

Valid evaluation of BSW depends not only on the appropriate methodology but also on an understanding of the interactions between the water characteristics and water quality between the water treatment plant and the water distribution network.

The general conclusions presented here highlight the complex problems of water treatment and water distribution in particular related to the effective method of residual disinfectant in the distribution network that would ensure the stable biological quality of water.

The conclusions

Disinfection is the principal and primary aim of the water treatment technology that ensures its high biological quality. It is a complex process with many requirements that are difficult to implement given the current state of knowledge. The new concept of disinfection presented here assigns its new role and function in the integrated water distribution system.

This approach to disinfection is presented here as a model, which:

- describes this process as the indirect link between the preceding processes of the water treatment and water distribution network with the features of a distinct hydro-biological reactor,
- extends its functionality to a process that ensures the removal of the most harmful, potentially pathogenic microorganisms and protects the treated water against its secondary contamination within the distribution network (water conservation).

The controlling and diagnostic function of the disinfection defined here provides a transparent and comprehensive method, with considerable application in experimental design, as well as practical solutions for integrated water distribution systems.

Acknowledgments

The authors would like to express their thanks for financial support from research project 01/13/SBAD/0913.

References

- Banihashemi A., Dyke van M.I. & Huck P.M. (2014). Detection of viable bacterial pathogens in a drinking water source using propidium monoazide-quantitative PCR, *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, Published March 2015, 64, 2, pp. 139–148, DOI: 10.2166/aqua.2014.063.
- Bellamy W.D., Finch G.R. & Haas C.N. (1998). Integrated disinfection design framework, *American Water Works Association Research Foundation*, Denver, CO, USA, Report No. 90739.
- Bellar T.A., Lichtenberg J.J. & Kroner R.C. (1974). The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *Journal AWWA*, 66, 12, pp. 703–706.
- Bodzek M., Konieczny K., Rajca M. (2019). Membranes in water and wastewater disinfection– review, *Archives of Environmental Protection* 45, 1, pp. 3–18, DOI: 10.1515/aep-2015-0016
- Chuang Y.H. & Tung H.H. (2014). The formation kinetics of haloacetonitriles and halonitromethanes during chloramination, *Water Science and Technology: Water Supply*, 14, 4, pp. 540–546, DOI: 10.2166/ws.2014.005.
- Costet N., Villanueva C.M., Jaakkola J.J., Kogevinas M., Cantor K.P., King W.D., Lynch C.F., Nieuwenhuijsen M.J. & Cordier S. (2011). Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies, *Occupational and Environmental Medicine*, 68, 5, pp. 379–385, DOI: 10.1136/oem.2010.062703. Epub 2011 Mar 9.
- Dugan N.R., Fox K.R., Owens J.H. & Miltner R.J. (2001). Controlling *Cryptosporidium* oocysts using conventional treatment, *Journal AWWA*, 93, 12, pp. 64–76.
- Elhadidy A.M., Dyke van M.I., Peldszus S. & Huck P.M. (2016). Application of flow cytometry to monitor assimilable organic carbon (AOC) and microbial community changes in water, *Journal of Microbiological Methods*, 130, pp. 154–163, DOI: 10.1016/j.mimet.2016.09.009. Epub 2016 Sep 13.
- Emelko M.B. (2001). Removal of *Cryptosporidium parvum* by granular media filtration, *Ph.D. thesis*, University of Waterloo, ON, Canada.
- Fortmann-Roe S., Iwanejko R., Wójcik W. (2015). Dynamic risk assessment method – a proposal for assessing risk in water supply system, *Archives of Environmental Protection* 41, 2, DOI: 10.1515/aep-2015-0016.

- Gumińska J., Kłos M., Pawłowska A. (2010). Disinfection byproducts precursors removal from dam reservoir water, *Archives of Environmental Protection*, 36, 3, pp. 39–50.
- Gunten von U. & Pinkernell U. (2000). Ozonation of bromide-containing drinking waters: A delicate balance between disinfection and bromate formation, *Water Science and Technology*, 41, 7, pp. 53–59.
- Hamouda M.A., Anderson W.B., Dyke van M.I., Douglas I.P., McFadyen S.D. & Huck P.M. (2016). Scenario-based quantitative microbial risk assessment to evaluate the robustness of a drinking water treatment plant, *Water Quality Research Journal*, 51, 2, pp. 81–96. DOI: 10.2166/wqrjc.2016.034.
- Hartshorn A.J., Prpich G., Upton A., Macadam J., Jefferson B. & Jarvis P. (2014). Assessing filter robustness at drinking water treatment plants, *Water and Environment Journal*, 44, pp. 1–26.
- Hoefel D., Monis P.T., Grooby W.L., Andrews S. & Saint C.P. (2005). Culture-independent techniques for rapid detection of bacteria associated with loss of chloramine residual in a drinking water system, *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 11, pp. 6479–6488 Crossref, Medline.
- Hoff J. C. (1978). *The relationship of turbidity to disinfection of potable water – Evaluation of the microbiology standards for drinking water*; USEPA (EPA-570/9-78-OOL).
- Hua G., Reckhow D.A., & Abusallout I. (2015). Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources, *Chemosphere*, 130, pp. 82–89.
- Huck P.M., Coffey B.M., Emelko M.B., Maurizio D.D., Slawson R.M., Anderson W.B.J. & Oever van den J. (2002). Effects of filter operation on cryptosporidium removal, *Journal AWWA*, 94, pp. 97–111.
- Huck P.M., Coffey B.M., O'Melia C.R., Emelko M.B. & Maurizio D.D. (2001). *Filtration operation effects on pathogen passage*, American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, Denver, CO, USA, 285 pp., ISBN 1-58321-170-5.
- Jachimowski A., Nitkiewicz T. (2019). Comparative analysis of selected water disinfection technologies with the use of life cycle assessment, *Archives of Environmental Protection*, 45, 3, pp. 3–10.
- Kaleta J., Kida M., Koszelnik P., Papciak D., Puskarewicz A., Tchórzewska-Cieślak B. (2017). The use of activated carbons for removing organic matter from groundwater, *Archives of Environmental Protection*, 43, 3, pp. 32–41.
- Kooij van der D., Visser A. & Hijnen W.A.M. (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water, *Journal AWWA*, 74, 10, pp. 540.
- LeChevallier M.W., Evans T.M. & Seidler R.J. (1981). Effect of turbidity on chlorination efficiency and bacterial persistence in drinking water, *Applied and Environmental Microbiology*, 42, pp. 159–167.
- Lipponen M.T., Martikainen P.J., Vasara R.E., Servomaa K., Zacheus O. & Kontro M.H. (2004). Occurrence of nitrifiers and diversity of ammonia-oxidizing bacteria in developing drinking water biofilms, *Water Research*, 38, pp. 4424–4434 Crossref, Medline, ISI.
- Lusardi P.J., & Consonery P.J. (1999). Factors affecting filtered water turbidity, *Journal AWWA*, 91, pp. 28–40.
- Pharand L., Dyke van M.I., Anderson W.B., Yohannes Y. & Huck P.M. (2015). Full-Scale Ozone-Biofiltration: Seasonally Related Effects on NOM Removal, *Journal AWWA*, 107, 8, pp. E425–E435, DOI: 10.5942/jawwa.2015.107.0121.
- Phillippi E., Harrington G.W., Lau B., Thomas D. & Russell S. (2005). A closer look at filter effluent particles using image-based particle analysis, *Proceedings, AWWA Water Quality Technology Conference and Exposition (WQTC)*, Quebec City, Quebec. CD-ROM, paper TUES15-5.
- Qualls R.G., Flynn M.P. & Johnson J.D., (1983). The role of suspended particles in ultraviolet disinfection, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 55, pp. 1280–1285.
- Rook J. J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Journal Water Treatment and Examination*, 23, pp. 234–243.
- Scott D.B., Dyke van M.I., Anderson W.B. & Huck P.M. (2015). Influence of water quality on nitrifier regrowth in two full-scale drinking water distribution systems, *Canadian Journal of Microbiology*, 61, 12, pp. 965–976, DOI: 10.1139/cjm-2015-0375.
- Sozański M. M. & Huck P.M. (2007). Experimental research in development of water treatment technology, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Nr 42, Wyd. Drukarnia LIBER DUO s.c., Lublin, Poland. (in Polish)
- U.S. EPA (1991). *Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources* (March 1991 Edition), U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA.
- Upton A., Jefferson B., Moore G. & Jarvis P. (2017). Rapid gravity filtration operational performance assessment and diagnosis for preventative maintenance from on-line data, *Chemical Engineering Journal*, 313, pp. 250–260, DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.047.
- Veschetti E., Cittadini B., Maresca D., Citti G. & Ottaviani M. (2005) Inorganic by-products in waters disinfected with chlorine dioxide. *Microchemical Journal* 2005, Vol.79, pp. 165–170.
- WHO (2000). Disinfectants and disinfectant by-products, *World Health Organization, Geneva, International Programme on Chemical Safety*, 499 pp.
- Włodyka-Bergier A. (2016). *UV254 radiation impact on organic halogen disinfection by-products formation in swimming pool water*, Rozprawy, Monografie Nr 309, Wyd. AGH, Kraków, Poland. (in Polish)
- Zhang Y., Love N. & Edwards M. (2009). Nitrification in drinking water systems, *Critical Reviews of Environmental Science and Technology* 39, 3, pp. 153–208 Crossref.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. ...10.04.2026...
(miejsce i data)

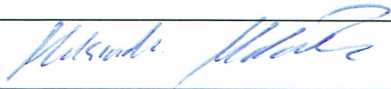
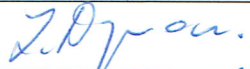
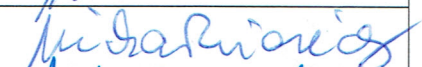
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Redefining the purpose, goals and methods of disinfection in contemporary water supply systems

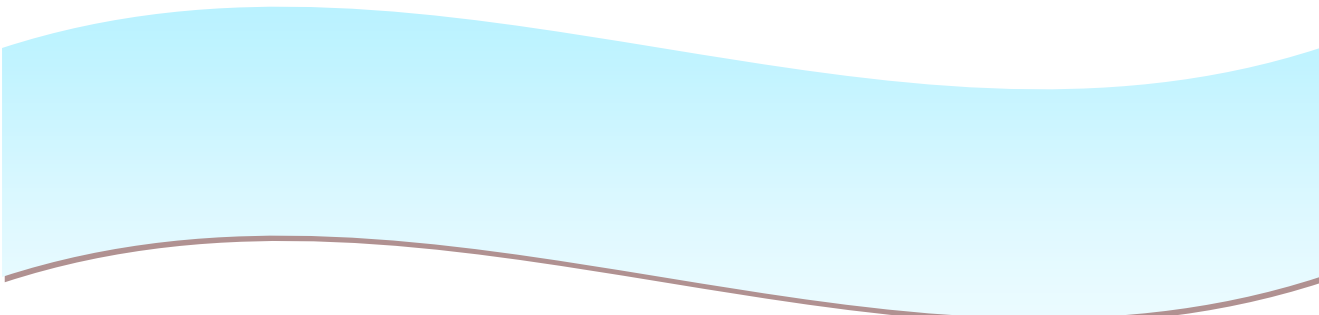
Archives of Environmental Protection-2020, 46(1), 85-92

DOI: 10.24425/aep.2020.132529

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	20%	
Zbysław Dymaczewski	20%	
Joanna Jeż- Walkowiak	20%	
Michał Michałkiewicz	20%	
Marek Sozański	20%	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat stanu wiedzy, korekty i sformułowanie tekstu.



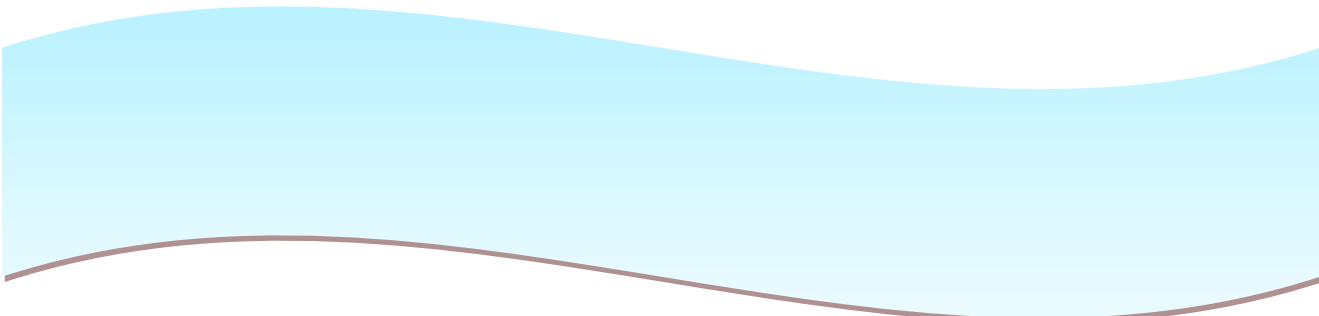
Załącznik A2

Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process

Dorota Cierniak^a, Zbysław Dymaczewski^{b,*}, Joanna Jeż-Walkowiak^b, Aleksandra Makala^b, Bogdan Wyrwas^a

^a*Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland, emails: dorota.cierniak@doctorate.put.poznan.pl (D. Cierniak), bogdan.wyrwas@put.poznan.pl (B. Wyrwas)*

^b*Institute of Environmental Engineering and Building Installations, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland, emails: zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl (Z. Dymaczewski), joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl (J. Jeż-Walkowiak), aleksandra.makala@doctorate.put.poznan.pl (A. Makala)*

Received 25 September 2019; Accepted 12 February 2020

ABSTRACT

Surface-active compounds currently detected in natural waters pose a threat to the environment. Their presence negatively affects self-cleaning processes by foaming water, resulting in oxygen deficiency and eutrophication of water reservoirs. Getting into the human body with the consumed water, they can cause disease. Apart from adsorption, membrane filtration, and filtration through biologically active beds, the methods of removing surface-active compounds from treated water can also include the process of artificial infiltration. Infiltration is a process of pretreatment of captured surface water, using the forced flow of intaken surface water through the ground. The adsorption, filtration, and biodegradation processes occurring in the soil change the water quality characteristics from the surface to groundwater. In the infiltration process, organic, and biogenic admixtures, as well as color, are removed from the water and microbiological parameters are reduced. The paper presents the results of research on the artificial infiltration process in terms of removing non-ionic and anionic surfactants from the water taken. The study of the content of non-ionic surfactants was carried out using the iodobismutane method for the determination of oxyethylates with the final measurement of absorbance of bismuth-thiourea. A simplified method for the determination of anionic surfactants using methylene blue was used to measure the concentration of anionic surfactants. The tests were carried out on a field research installation, consisting of three piezometers drilled on the way of water flow from the infiltration pond to the well-receiving infiltration water. Water intake from subsequent piezometers allows the assessment of the effects of admixture removal as a function of the length of the infiltration path and the time of retention in the ground. A decrease in the concentration of test substances was observed during the migration of water from the infiltration pond to the collecting well.

Keywords: Infiltration; Anionic surfactants; Non-ionic surfactants; Surface water; Water treatment

1. Introduction

The common use of synthetic surfactants began in the middle of the 20th century. The intensive economic growth

and demographic boom observed recently in some regions in the world resulted in an increased demand for surfactants in both household and industrial sectors [1,2].

Currently, anionic compounds are characterized by the highest market share among all the produced surfactants,

* Corresponding author.

which covers almost 50% of the total global production. The share of the non-ionic surfactants is equal to approximately 30% and is constantly growing. The share of non-ionic surfactants in EU countries is currently estimated at approximately 50%, of which over 60% are oxyethylates. Participation of different regions in the global consumption of surfactants is also changing. Ten years ago, both USA and EU consumed one-third of the total production, while recently the Asia and Pacific regions became the biggest consumers, which utilize almost 40% of the global production that corresponds to over a dozen million tons per year [1,2].

The increased consumption of surfactants, result in their increased discharge to natural waters. The first negative effects on the environment, observed as foam on the surface of natural aquatic reservoirs and even in potable water, were noticed very soon. Increased amount of surfactants in water negatively influences the growth of algae and other microorganisms and interferes with the trophic chain of aquatic creatures [3]. Uncontrolled introduction of surfactants to natural water reservoirs causes the disruption of water self-cleaning processes and bioaccumulation of harmful substances in the environment, which – in consequence – may become dangerous for any life-forms, including humans. Most of the surface-active agents do not exhibit acute toxicity toward any organisms at concentrations usually found in the environment and chronic toxicity is usually above 0.1 mg/L [4]. However, the metabolites of non-ionic surfactants, especially alkylphenols, have been recognized as dangerous due to their high resistance on biodegradation, toxicity, and strong estrogenic activity [4–8]. Threats concerning the negative impact of micropollutants on the environment and human health have become more and more important along with the increase of social awareness and new results of scientific studies. This especially applies to situations when discharged sewage is introduced to rivers which are the source of potable water for cities [9]. This is one of major driving forces for monitoring of micropollutants in the environment and protecting against their migration to soil and water, although legal regulations in this regard are still imperfect [10,11].

The selection of appropriate technological processes in water treatment plants and water reclamation systems is associated with the presence of various organic micropollutants in raw water [12,13]. However, the most commonly used and simplest processes of surface water treatment are usually ineffective in terms of removal of micropollutants, especially in case of compounds which belong to the group of contaminants of emerging concern [11,14,15].

Numerous water treatment plants are based on a multi-barrier approach, which ensures a high degree of operational safety in terms of removing biological and chemical contaminants from water during both normal operation and emergency situations [11,13]. Artificial infiltration may be considered as an additional barrier, which is a very effective and sustainable method of surface water treatment used worldwide [16–19]. The composition of surface water after infiltration becomes similar to groundwater in terms of quality. Implementation of the infiltration ponds into the treatment system reduces the color, turbidity, organic compounds content, and microbiological parameters, however, the iron and manganese concentrations may increase [18,20]. The

temperature of water is more stable throughout the year. The quality of water is more uniform throughout the whole year. Artificial infiltration allows to notably simplify the treatment of surface water, usually in this case the technology consists of processes typical for groundwater treatment aeration and rapid filtration [21,22].

The goal of this research is to confirm the hypothesis that the infiltration combining biochemical and physical processes might be considered as an additional barrier for some emerging contaminants, such as surfactants. To confirm the hypotheses, the experimental approach focused on investigation of the effect of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface river water and determination of conditions which affect the process. During the research, the removal of anionic and non-ionic surface active agents was investigated. The effectiveness of the process was related to the duration of water passage through the ground during infiltration.

2. Materials and methods, experimental installation

The research presented in this report was conducted at the Debina artificial infiltration intake which supplies the city of Poznań with water. The Warta River water is pumped with no treatment to the infiltration ponds at the intake.

The balance of raw water directed from Debina intake to the water treatment system is as follows: artificial infiltration – approximately 70%, riverbank infiltration – approximately 20%, groundwater – approximately 10% [23].

The experimental installation consisted of three metering wells (piezometers – marked as PP-1, PP-2, and PP-3 – located on the way between the bank of the infiltration pond (one of 27 operated ponds at the intake) and one of the intake wells included in the water collecting system – lewar II. The lewar II collects water from 92 wells with average capacity of 1,200 m³/h. The infiltration pond is 750 m long and approximately 20 m wide at the bottom. The metering wells are 5.5, 7.5, and 9.5 m deep. The diameter of these metering wells is equal to 10 cm.

The cross-section of the infiltration path is shown in Fig. 1. The depth of piezometers is correlated with the infiltration water level in the ground.

The infiltration water passage starts at the bottom of the pond, enters the ground (aeration and saturation zones), with three piezometers on its way, and ends in the well S-48. The passage direction is perpendicular to the line of the pond bank and the line of collecting wells. The distance between the pond bank and each of the measuring points is given in Table 1.

During the research, samples of water were collected from the pond, three piezometers and the S-48 well. The samples were collected every 2–4 weeks starting from January to June 2019. The chemical analysis of water samples from the measuring points allowed to evaluate the changes of the concentration of selected contaminants during the infiltration process.

The analyses of surfactants were carried out using a V-530 UV-Vis spectrophotometer (Jasco, Japan) with the ability to acquire spectra in the range of 200–1,100 nm. The spectra were recorded using a standard PC. Glass cuvettes were used in the studies (10 mm × 10 mm × 30 mm) with a

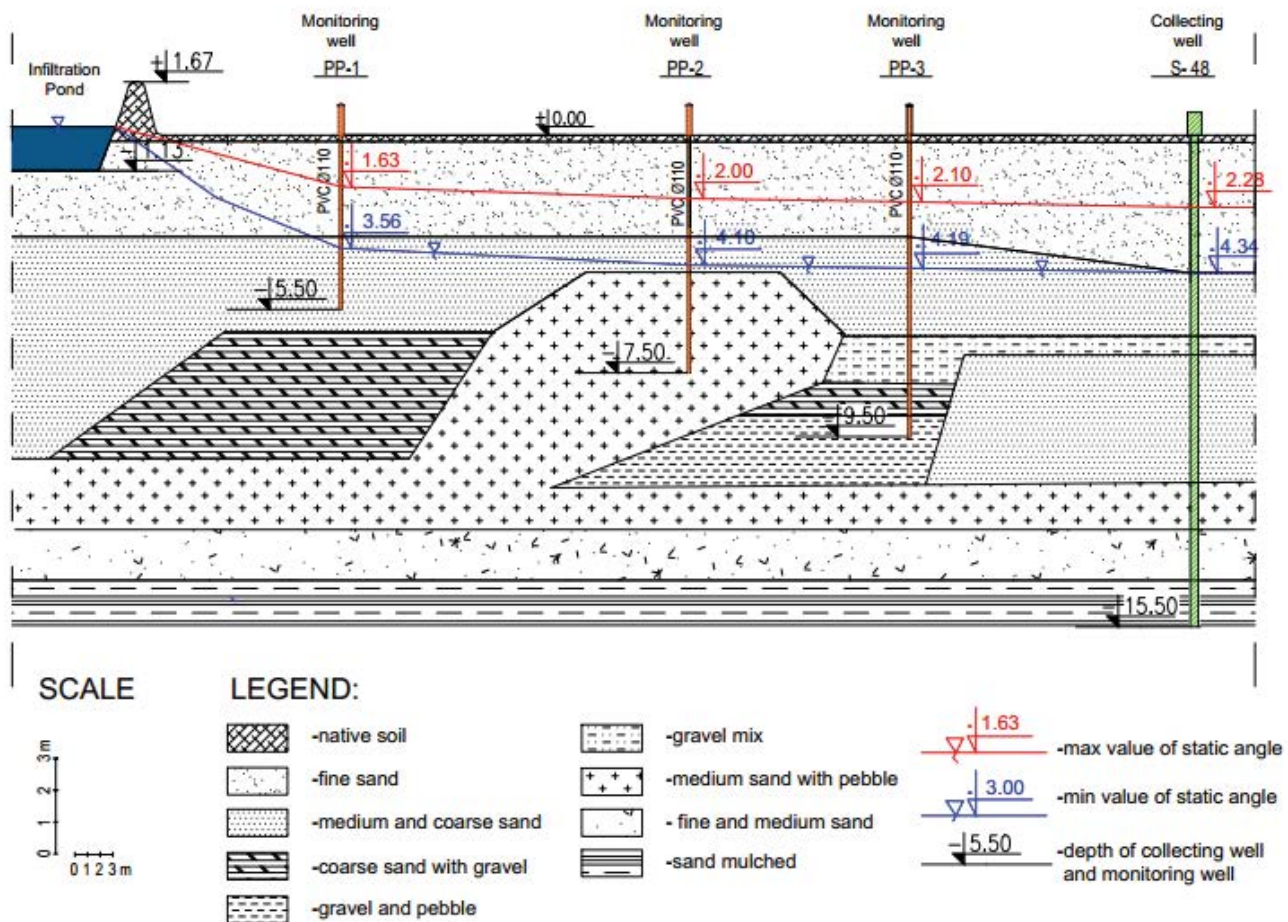


Fig. 1. Cross-section of the infiltration path.

Table 1
Distance of measuring points from the bank of the pond

Sampling points (Fig. 1)	Distance from pond bank (m)
PP-1	18.00
PP-2	45.50
PP-3	62.90
S-48 well	85.90

10 mm optical path length. The absorbance for wavelength $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ was used as the analytical signal for determination of anionic surfactants, whereas the wavelength $\lambda_{\max} = 468 \text{ nm}$ was used in case of non-ionic surfactants.

The Methylene Blue active substances (MBAS) method was used for determination of anionic surfactants based on Standard Methods and literature [24,25]. Demineralized water (100 mL), an appropriate amount of the sample containing anionic surfactants, 10 mL of carbonate buffer (pH = 10) and 5 mL of neutral methylene blue solution were introduced into a 250 mL separatory funnel. Next, chloroform was added in a stepwise manner using doses of 15, 10, and 10 mL. After each dose, the sample was shaken for 3 min and introduced to a second separatory funnel, which contained 110 mL of demineralized water and 5 mL

of acidic methylene blue solution. After the shaking step, the chloroform phase from the first separatory funnel was introduced to a second separatory funnel, then shaken again in order to purify the blue chloroform extract. The extracts from the second separatory funnel were introduced to a volumetric flask (50 mL) and supplemented with chloroform to a final volume of 50 mL. The prepared solution was filtered using a paper filter to a glass cuvette and adsorption spectra were measured against chloroform at $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$.

The mean result was obtained using three independent measurements for each sample. The relative standard deviation of the method is at 7.5%. Additionally, the correctness of the employed procedure was controlled by addition of a standard. The results of the measurements of anionic surfactants in the samples were investigated in relation to an anionic surfactant, sodium dodecylbenzenesulfonate.

In order to determine the limit of detection (LOD) (Table 2) and quantification (LOQ) of the method, the determination was repeated five times for blank samples and the parameters were determined based on the following relationships – Eqs. (1) and (2):

$$\text{LOD} = x_{\text{av}} + 3 \cdot \text{SD} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD} \quad (2)$$

Table 2
Limit of detection and quantification of the MBAS method for blank samples

No.	Absorbance	Content (µg in the sample)
1	0.01899	1.177
2	0.02008	1.244
3	0.02139	1.325
4	0.02039	1.263
5	0.01771	1.097
Average value, $\bar{x}_{av}$		1.221
Standard deviation (SD)		0.087
LOD		1.483
LOQ		4.450

where $\bar{x}_{av}$ is the mean value (mg in the sample); SD, standard deviation (mg in the sample).

In order to determine the precision of measurements (RSD, relative standard deviation) (Table 3), the analysis of a standard sample which included 10 mg of the analyte was repeated five times, and the parameter was determined based on Eq. (3):

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}_{av}} \cdot 100\% \quad (3)$$

The modified BiAS-thio (Bismuth active substances) method was used for determination of non-ionic surfactants. The method is based on the formation of an oxyethylate precipitate using the Dragendorff's reagent which, after washing with glacial acetic acid, dissolves in an acidic thiourea solution and is subjected to spectrophotometric determination of bismuth as an equivalent of non-ionic surfactants. Approximately 1 mL of the solution including non-ionic surfactants and 1 mL of the modified Dragendorff reagent were introduced into centrifuge tubes. Next, the tubes were centrifuged (type 352 MPW, 12,000 rpm for 5 min). After precipitation and separation of the oxyethylate precipitate using the modified Dragendorff reagent, the solution was decanted and the orange precipitate was rinsed three times using 1 mL of glacial acetic acid in order to remove the residual Dragendorff reagent. The precipitate was dissolved in 2 mL of the dissolving-complexing solution (15% solution of thiourea in 1 M HNO₃) and placed in 1 cm glass cuvette. Absorbance was measured for $\lambda_{max} = 468$ nm against demineralized water. The relative standard deviation of the method is equal to 6.6%. The mean result was obtained using three independent measurements for each sample. Additionally, the correctness of the employed procedure was controlled by addition of a standard. The results were calculated using a model non-ionic surfactant – Triton X-100 [26–29].

In order to determine the LOD (Table 4) and LOQ of the method, the determination was repeated five times for blank samples and the parameters were determined based on the relationships given in Eqs. (1) and (2).

In order to determine the precision of measurements (RSD) (Table 5), the analysis of a standard sample which

Table 3
Precision of the MBAS method, 10 µg DBSNa

No.	Absorbance	Content (µg in the sample)
1	0.15738	8.530
2	0.17159	9.410
3	0.18665	10.343
4	0.17785	9.798
5	0.16888	9.242
Average value, $\bar{x}_{av}$		9.465
Standard deviation (SD)		0.673
RSD		7.11%

Table 4
Limit of detection and quantification of the BiAS-thio method for blank samples

No.	Absorbance	Content (µg in the sample)
1	0.01479	1.196
2	0.01418	1.146
3	0.01590	1.285
4	0.01734	1.402
5	0.01539	1.244
Average value, $\bar{x}_{av}$		1.255
Standard deviation (SD)		0.097
LOD		1.547
LOQ		4.640

Table 5
Precision of the BiAS-thio method, 10 µg TX-100

No.	Absorbance	Content (µg in the sample)
1	0.13236	9.445
2	0.13458	9.625
3	0.15181	11.018
4	0.12811	9.102
5	0.12628	8.954
Average value, $\bar{x}_{av}$		9.629
Standard deviation (SD)		0.821
RSD		8.53%

included 10 mg of the analyte was repeated five times, and the parameter was determined based on Eq. (3).

The determined precision for environmental samples in case of anionic surfactants was RSD = 6.75%, while in case non-ionic the value reached RSD = 9.59%.

The effect of infiltration process on the removal of organic contaminants was evaluated based on the following parameters: COD-Mn and TOC. The TOC analyses were carried out using the Multi N/C® 3100, Analytic Jena, Germany apparatus and MultiWin software. The chemical parameters of water quality were analyzed according to Standard Methods.

The retention time of infiltrated water in the ground was evaluated based on temperature measurements. The temperature of water was measured in the infiltration pond,

in piezometers, and in collecting well S-48 approximately 2 m below the water level, every 2–4 weeks.

3. Results, interpretation, and discussion

During the research conducted from January to June 2019, the quality of the Warta River was constantly monitored. The samples were collected every month. The values of selected water quality parameters are presented in Table 6 as arithmetic means and a range (minimum and maximum). The quality of water in the ponds is similar but not exactly the same as in the river, because of retention time and equalizing capabilities of the pond.

Seven research series were carried out during the entire study period. Each series consisted of six water samples (Warta, pond, three piezometers, and well), therefore 42 water samples were collected in total. The determined concentration values of anionic (AS) and non-ionic (NS) surface-active agents are listed in Table 7. The concentration of organic compounds in the collected samples was determined as chemical oxygen demand using potassium permanganate-KMnO₄ (COD-Mn) as a chemical oxidant and total organic carbon (TOC). The results of analyses are shown in Table 8. All results presented in Tables 7 and 8 are the arithmetic means calculated from two independent analyses.

The temperature of water was always measured in the infiltration pond, in the piezometers and in collecting well, approximately 2 m below the water surface. The temperature changes overtime during the research period are presented in Fig. 2. The upper graph is constructed based on temperature measurements from October 2018 to June 2019. To evaluate the retention time during the research regarding the removal of surfactants, the period starting from Spring 2019 was chosen as the most representative – lower graph. In spring, the temperature of water in the infiltration pond began to gradually increase with increasing air temperature. Each sampling point is represented by a separate line in the figure. The lines are inclined at a similar angle but shifted relative to each other. This observation allowed to estimate the approximate water flow time in the ground between particular points. The total retention time in the ground was estimated as 70 d.

The time of water passage through the ground results in water retention and creates the effects typical for slow sand filtration, in case of which biological processes play the main role in the removal of contaminants along with filtration, adsorption, and ion exchange. The water passes through the fine grains of soil and adsorption may occur [30].

The relationship between the concentration of surfactants and the infiltration distance for each research series was presented in Figs. 3 and 4. It is clearly visible that the

Table 6
Water quality of the Warta River during the research period

Parameter	Minimum	Maximum	Average
Anionic surfactant, mg/L	30.66	54.72	43.78
Non-ionic surfactants, mg/L	66.44	91.19	72.22
Colour, mgPt/L	15	50	37
Turbidity, NTU	2.52	4.35	3.44
COD-Mn, mgO ₂ /L	8.00	12.84	10.01
TOC, mg/L	8.54	25.98	14.90
Ammonium, mgNH ₄ /L	0.22	1.12	0.53
Nitrite, mgNO ₂ /L	0.04	0.42	0.23
Nitrate, mgNO ₃ /L	0.02	1.56	0.59
Orthophosphate, mgPO ₄ /L	0.004	0.033	0.018
pH	7.95	8.83	8.26

Table 7
Concentrations of anionic (AS) and non-ionic (NS) surfactants (mg/L) in all sampling points

Series no.	Date	Pond		PP-1		PP-2		PP-3		S-48	
		AS	NS	AS	NS	AS	NS	AS	NS	AS	NS
1	18.01.2019	25.58		15.18		12.42		8.42		13.61	
2	01.03.2019	43.50	100.47	10.36	98.33	17.20	91.97	14.23	83.8	11.44	92.83
3	15.03.2019	39.51	28.50	26.46	9.88	26.10	6.91	22.89	8.04	18.00	7.7
4	09.04.2019	57.91	50.65	27.07	36.80	36.70	26.79	35.49	28.42	30.17	24.80
5	16.04.2019	66.20	53.09	25.95	17.04	29.02	12.08	25.19	8.88		
6	14.05.2019	64.57	50.04	28.03	1.40	28.85	11.56	31.04	4.09	35.37	2.48
7	05.06.2019	49.90	50.18	25.56	4.90	30.00	5.01	30.67	7.08	29.24	8.64

Table 8
Organic compounds (mg/L) in all sampling points

Date	Pond		PP-1		PP-2		PP-3		S-48	
	COD-Mn	TOC	COD-Mn	TOC	COD-Mn	TOC	COD-Mn	TOC	COD-Mn	TOC
18.01.2019	6.80	4.56	5.00	1.82	5.10	0.83	4.80	0.00	4.10	0.38
01.03.2019	7.41	7.09	5.21	4.22	5.56	4.50	4.05	2.91	4.98	3.75
15.03.2019	8.80	9.23	5.50	5.32	5.00	3.72	4.50	3.13	4.70	4.98
09.04.2019	9.00	5.46	5.90	5.66	5.60	6.15	5.30	5.84	5.70	4.87
16.04.2019	8.20	8.97	5.20	4.82	5.00	5.50	5.00	5.27		
14.05.2019		8.86		4.53		3.90		4.46		4.97
05.06.2019	8.60	5.97	4.80	0.52	4.60	1.18	6.10	1.85	4.50	1.41

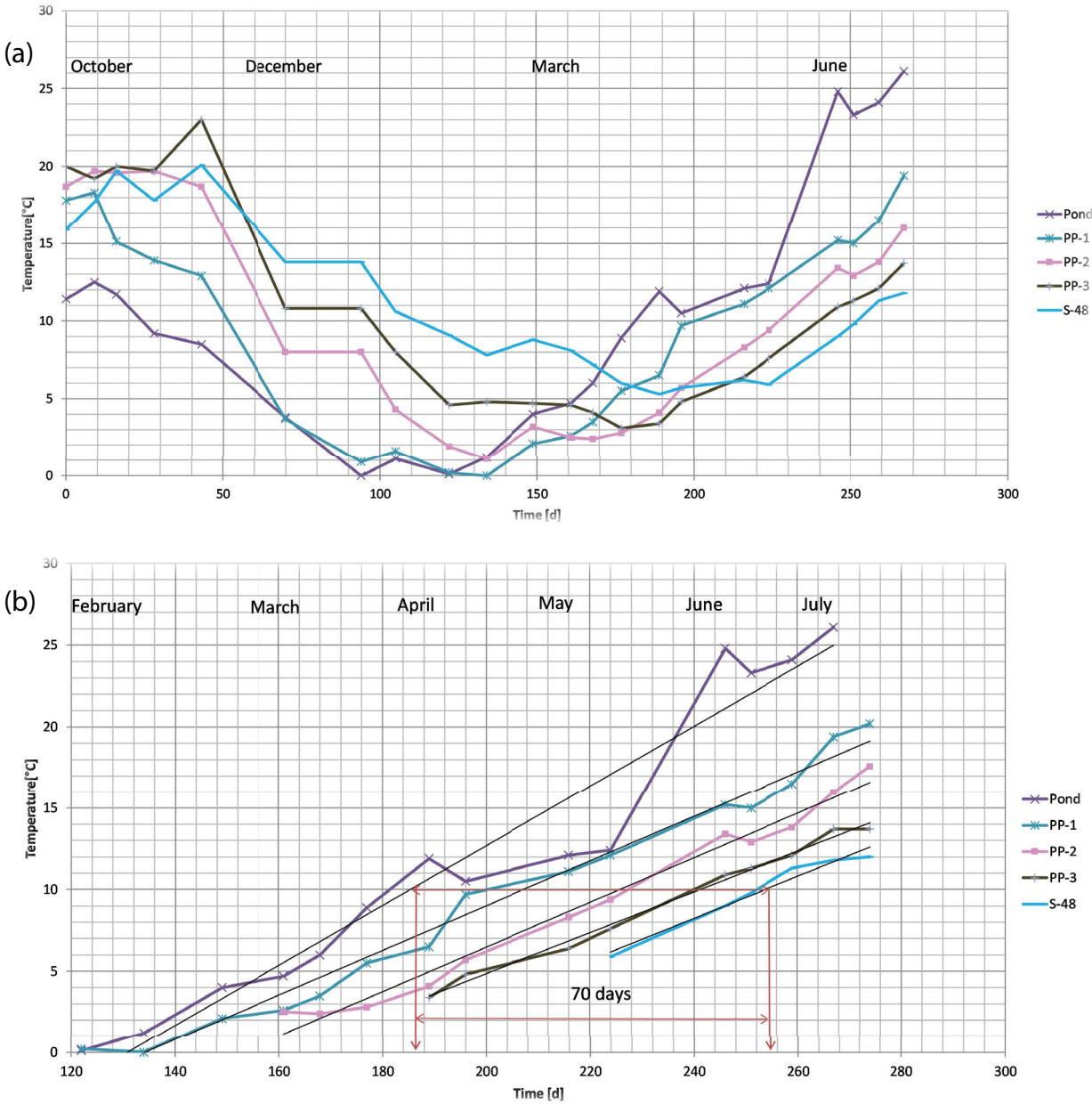


Fig. 2. Temperature changes in the sampling points during the research.

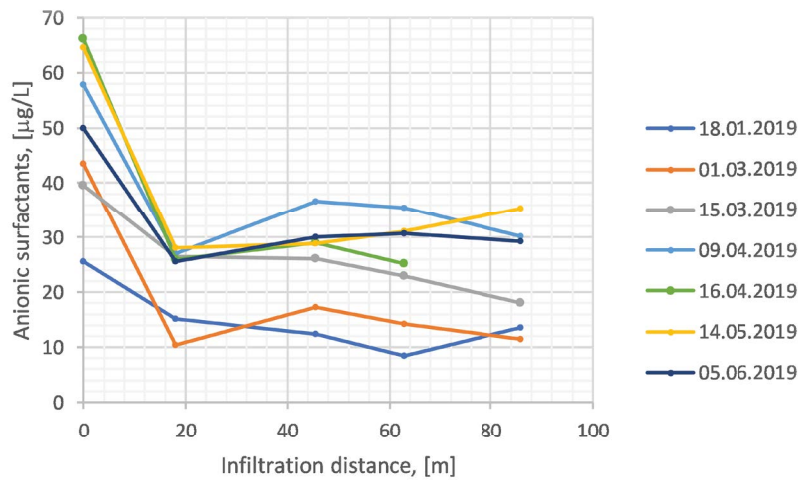


Fig. 3. Relationship between anionic surfactants concentration and infiltration distance.

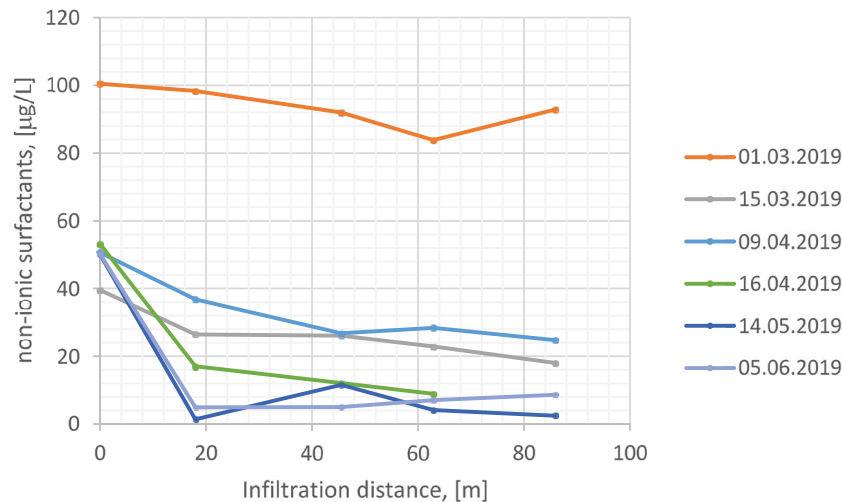


Fig. 4. Relationship between non-ionic surfactants concentration and infiltration distance.

most effective removal of both anionic (Fig. 3) and non-ionic (Fig. 4) surfactants occurred in the first part of the infiltration path between the pond and the monitoring well PP-1.

To quantify the results of infiltration with respect to the reduction of surfactant content, the removal efficiency of anionic and non-ionic surface active agents were calculated. The results presented in Table 9 show the efficiency of the process for the first part of infiltration distance from pond to the PP-1 (named E_{PP1}) and the total efficiency for the whole infiltration distance from the pond to the well S-48 (named E_{total}). The efficiency was calculated according to Eqs. (4) and (5):

$$E_{PP1} = \frac{C_{pond} - C_{PP1}}{C_{pond}} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$E_{total} = \frac{C_{pond} - C_{S48}}{C_{pond}} \cdot 100\% \quad (5)$$

where C_{pond} is the concentration of surfactant in water from the infiltration pond, C_{PP1} is the concentration of surfactant in water from PP-1 monitoring well, C_{S48} is the concentration of surfactant in water from well S-48.

The temperature of water at the monitoring well PP-1 measured approximately 2 m below water level is also presented in Table 9. The temperature measured at PP-1 is representative for the conditions of the first part of infiltration distance in the ground.

The relationship between surfactants removal (E_{PP1} and E_{total}) and water temperature in the ground is presented in Figs. 5 and 6. The effect of removal of non-ionic surfactants is correlated with temperature. The removal of non-ionic surfactants increased with the increase of water temperature. On the other hand, no strong correlation was established in case of removal of anionic surfactants and the temperature of water in the ground.

After penetrating into the ground, the water must pass the sediment layer formed at the bottom of infiltration ponds, which is usually characterized by a thickness of a few

Table 9

Surfactant removal efficiency calculated for the first and total distance of infiltration

Series no.	Date	Temperature of water in PP-1 (°C)	Anionic		Non-ionic	
			E-PP1 (%)	E-total (%)	E-PP1 (%)	E-total (%)
1	18.01.2019	0.9	41	47		
2	01.03.2019	2.1	76	74	2	8
3	15.03.2019	3.5	33	54	65	73
4	09.04.2019	6.5	53	48	27	51
5	16.04.2019	9.7	61	62	68	83
6	14.05.2019	12.1	57	45	97	95
7	05.06.2019	15.2	49	41	90	83

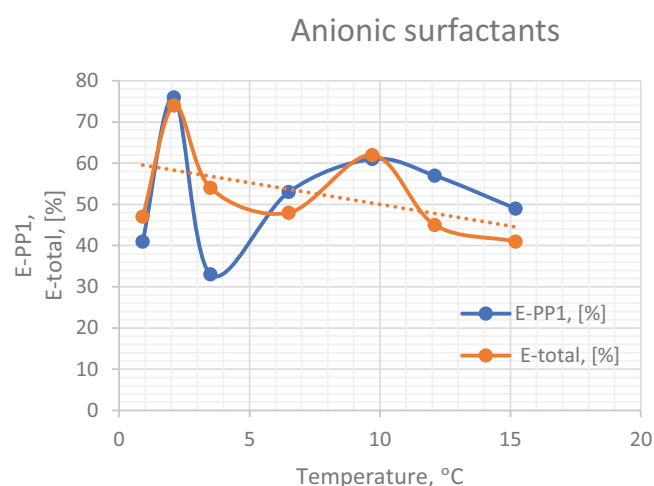


Fig. 5. Correlation between the removal of anionic surfactants and temperature of water in the ground.

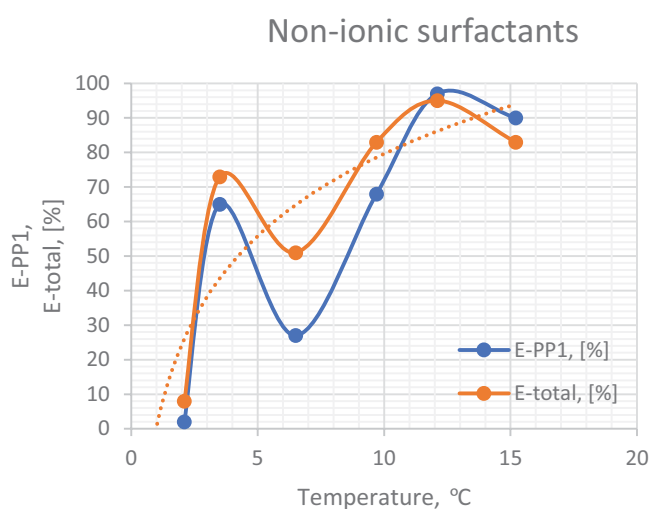


Fig. 6. Correlation between the removal of non-ionic surfactants and temperature of water in the ground.

centimetres. The sediment is a natural mineral and biological membrane at which mechanical filtration, ion exchange, adsorption, and biological processes occur and the majority of heterogeneous contaminants are separated [18,31]. Then, water passes through aeration and saturation zones. In the aeration zone, biochemical process, ion exchange, or adsorption occurs, resulting in the removal of organic and micropollutants. Afterwards, the concentration of organics and oxygen are diminished, autotrophic bacteria carry out the biodegradation process, and the concentration of carbon dioxide increases. The variety of treatment processes that occur during the infiltration allows for removal of different contaminants, including surfactants.

The correlation presented in Fig. 6 indicates the possible biodegradation of non-ionic surfactants because the effect of removal is strongly related to temperature. Non-ionic surfactants may be more readily biodegraded because there is no charge in the structure of the surfactant molecule and there is no interaction between the molecule and the cell wall of microorganisms with the negative charge, as in the case of anionic surfactants. Non-ionic surfactants are also considered less toxic than anionic surfactants. Non-ionic surfactant belongs to the V–VI class of toxicity. The observation of a very low removal effect at low water temperatures

may confirm the significant role of biodegradation in the removal of non-ionic surfactants.

It can be observed that the concentration of anionic surfactants measured in the water from the metering wells (20 mg/L) is approximately two times higher compared to the concentration of non-ionic surfactants (10 mg/L). It may be because of the low biodegradability of anionic surfactants in anoxic conditions. This may result from the presence of an aromatic ring in the hydrophobic group of sodium dodecylbenzenesulfonate, which is constantly produced and used on a large scale, that impedes biodegradation, especially under anaerobic conditions, as well as the greater toxicity of anionic surfactants toward microorganisms and lower toxicity in case of non-ionic surfactants [32,33].

It should be noted that in surface waters anionic surfactants usually dominated in comparison to non-ionic surfactants. Production of surfactants is steadily increasing, and production of non-ionic surfactants has begun to outperform anionic production. Recent studies also confirm this and show the dominant content of non-ionic surfactants (74 mg/L on the average) compared to the average concentration of anionic surfactants (44 mg/L in

Warta River). In the infiltration pond, the concentrations of anionic and non-ionic surfactants remain at a similar level. A notable decrease of anionic surfactants content relative to non-ionic surfactants content occurs only at the PP-1 measuring point after passing through the bottom sediments and infiltration layers. This may result from the greater sorption of anionic surfactants relative to non-ionic surfactants [34].

The adsorption process is an effective method of removing contaminants of emerging concern from water. Adsorption allows to achieve a high removal efficiency of contaminants, but its performance depends on the type of adsorbent and parameters such as temperature, pH, and contact time [35,36]. The undoubted advantage is that adsorption is a physical process, which does not promote the formation of by-products that may be more toxic compared to the parent compounds [37–39].

The effectiveness of the adsorption process usually decreases with increasing temperature [30]. Since the effect of removal of anionic surfactants slightly decreases with temperature, it can be established that adsorption plays the main role in the removal of anionic surfactants, although biodegradation processes may occur as well.

The values presented in Table 8 as well as Figs. 5 and 6 indicate that the first part of the infiltration distance is crucial for removal of surfactants. The adsorption and biodegradation mainly occur in the sediment developed on the bottom of the infiltration pond. The role of the first distance from the pond to the PP-1 well is more visible in case of anionic surfactants than non-ionic surfactants.

The sediment deposited on the bottom of the infiltration pond also plays an important role in the removal of organic compounds. It may be illustrated by the decreasing content of organic compounds during the passage of water through the ground. The relationship of organic compounds concentration, measured as COD-Mn and TOC vs. infiltration distance is presented in Fig. 7. Values of TOC and COD-Mn presented in Fig. 7 are the average values of data collected in Table 8. The first part of the infiltration distance from the pond to the monitoring well PP-1 demonstrates the major removal of organic compounds as is in case of surfactant removal.

The majority of the commonly utilized anionic surfactants are relatively easily removed during pretreatment

processes simultaneously with other pollutants. They are also readily biodegradable under aerobic conditions, resulting in low concentrations in the effluent from the wastewater treatment plant [40]. However, non-ionic surfactants, mainly oxyethylates, are only partially biodegradable by shortening their oxyethylene chain, which allows for the formation of more stable and toxic products. These metabolites are characterized by significant activity which disrupts the hormonal balance due to their similarity to natural estrogens [8,41].

4. Conclusions

Numerous scientific reports confirm the presence of surfactant residues in surface waters and even groundwaters [4,42]. One of the main reasons is the insufficient removal of surface-active substances by commonly used wastewater treatment systems and formation of biodegradation metabolites, which are often much more hazardous for the environment than the parent pollutants. Usually, they are also more resistant to further biodegradation [43].

The contaminated surface water is the source used for the production of drinking water. The technological system of water treatment should be robust and consist of several barriers for contaminants such as surfactants and other emerging pollutants. The presented research confirms that artificial infiltration might be considered as an additional barrier with a potential for surfactant removal from natural surface waters.

The interpretation of results allowed to establish the following conclusions:

- the layer of sediment at the bottom of infiltration pond plays the main role in the removal of surfactants by adsorption and biodegradation processes. The major treatment effect occurs on the way from the pond to the first metering point – the PP-1 well. Further passage does not notably improve the quality of infiltrated water with respect to removal of surfactants as well as organic compounds.
- The results of the research indicate that the adsorption might be main process responsible for anionic surfactants removal in investigated infiltration process. The effect of removal decreases with the temperature, which is typical for the adsorption processes. However, biodegradation cannot be excluded. Literature reports confirm that anionic surfactants are readily biodegradable under aerobic conditions.
- In turn, biodegradation seems to be the main process responsible for removal of non-ionic surfactants in the infiltration process. The basis for this assumption is the correlation between non-ionic surfactant removal and the temperature of water in the ground. The effect grows with water temperature. If adsorption would be the leading process, the increasing temperature would rather inhibit surfactant removal. Another concern is the production of stable metabolites. The products of biodegradation may be toxic due to significant biological activity which disrupts the hormonal balance of organisms. The qualitative and quantitative characterization of metabolites is a goal for future studies.

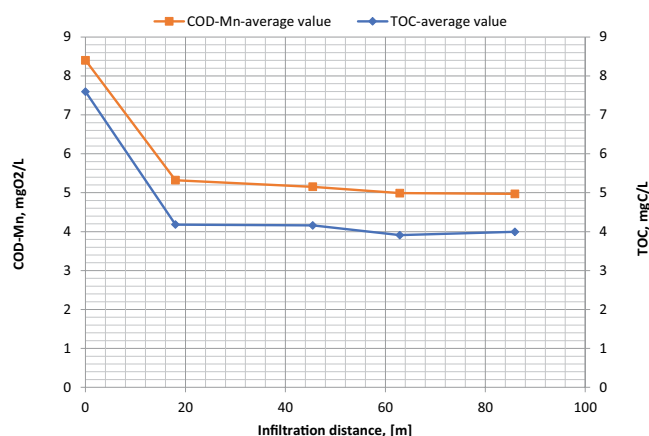


Fig. 7. Organic compound removal in infiltration process.

- The overall removal efficiency is higher in case of non-ionic surfactants. The effectiveness of non-ionic surfactant removal at the temperature higher than 10°C was equal to 80%–100% for the investigated infiltration process, while the effectiveness of anionic surfactant removal was at the level of 40%–76%. The removal efficiency of non-ionic surfactants decreased to 8% only at a low temperature equal to 2°C–4°C, while removal of anionic surfactants at this temperature was equal 40%–46%, which is an additional confirmation that biodegradation of non-ionic surfactants occurred in the investigated infiltration system.

Acknowledgments

The research was financed from the PUT Research Project 01/13/SBAD/0913.

References

- [1] M.I. Levinson, Surfactant Production: Present Realities and Future Perspectives, Vol. 142, U. Zoller, P. Sosis, Eds., Handbook of Detergents, Part F: Production, Surface Science Series, CRC Press, Boca Raton, 2008, pp. 1–38.
- [2] CESIO, CESIO Industry Statistics, European Committee of Surfactants and their Organic Intermediates, 2017, Available at: <https://www.cesio.eu/index.php/information-centre/industry-data> (Accessed June 30, 2019).
- [3] C.L. Yuan, Z.Z. Xu, M.X. Fan, H.Y. Liu, Y.H. Xie, T. Zhu, Study on characteristics and harm of surfactants, *J. Chem. Pharm. Res.*, 6 (2014) 2233–2237.
- [4] G.G. Ying, Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, *Environ. Int.*, 32 (2006) 417–431.
- [5] G. Buttiglieri, T.P. Knepper, Removal of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment: Conventional Activated Sludge Treatment, D. Barceló, M. Petrovic, Eds., Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 1–35.
- [6] D. Barceló, M. Petrovic, Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Removal Technologies, Vol. 5, Part S/2, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [7] S.K. Khetan, Endocrine Disruptors in the Environment, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2014.
- [8] S. Siddique, C. Kubwabo, S.A. Harris, A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women, *Emerging Contam.*, 2 (2016) 204–219.
- [9] M.A.R. Cardenas, I. Ali, F.Y. Lai, L. Dawes, R. Thier, J. Rajapakse, Removal of micropollutants through a biological wastewater treatment plant in a subtropical climate, Queensland-Australia, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 14 (2016) 14.
- [10] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, 239 (2009) 229–246.
- [11] Y. Yu, Y.H. Choi, J. Choi, S. Choi, S.K. Maeng, Multi-barrier approach for removing organic micropollutants using mobile water treatment systems, *Sci. Total Environ.*, 639 (2018) 331–338.
- [12] R.I. Eggen, J. Hollender, A. Joss, M. Schärer, C. Stamm, Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 7683–7689.
- [13] D. Gologan, M.E. Popescu, The optimization of coagulation-flocculation process in a conventional treatment water plant, *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.*, 10 (2016) 33–39.
- [14] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review, *Chem. Eng. J.*, 323 (2017) 361–380.
- [15] R. Tröger, P. Klöckner, L. Ahrens, K. Wiberg, Micropollutants in drinking water from source to tap-method development and application of a multiresidue screening method, *Sci. Total Environ.*, 627 (2018) 1404–1432.
- [16] R.R. Dash, J. Mehrotra, P. Kumar, T. Grischek, Lake bank filtration at Nainital, India, *Hydrol. J.*, 16 (2008) 1089–1099.
- [17] P.J. Dillon, M. Miller, H. Fallowfield, J. Hutson, The potential of riverbank filtration for drinking water supplies in relation to microcystin removal in brackish aquifers, *J. Hydrol.*, 266 (2002) 209–221.
- [18] S. Grünheid, G. Amy, M. Jekel, Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Res.*, 39 (2005) 3219–3228.
- [19] K. Dragon, J. Górski, R. Kruć, D. Drożdżyński, T. Grischek, Removal of natural organic matter and organic micropollutants during riverbank filtration in Krajkowo, Poland, *Water*, 10 (2018) 1457.
- [20] W.J. Weiss, E.J. Bouwer, R. Aboytes, M.W. LeChevallier, C.R. O'Melia, B.T. Le, K.J. Schwab, Riverbank filtration for control of microorganisms: results from field monitoring, *Water Res.*, 39 (2005) 1990–2001.
- [21] I. Skoczko, J. Piekutin, K. Ignatowicz, Efficiency of manganese removal from water in selected filter beds, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 1611–1619.
- [22] I. Skoczko, Efficiency estimation of water purification with various filtration materials, *Desal. Water Treat.*, 134 (2018) 99–108.
- [23] S. Kołaska, J. Jeż-Walkowiak, Z. Dymaczewski, Experiment in infiltration studies as a water treatment process, *E3S Web Conf.*, 59 (2018) 01004-1–01004-11.
- [24] M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, T. Yoshinaga, Rapid determination of anionic surfactants by improved spectrophotometric method using methylene blue, *Anal. Sci.*, 15 (1999) 563–568.
- [25] E. Jurado, M. Fernández-Serrano, J. Núñez-Olea, G. Luzón, M. Lechuga, Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests, *Chemosphere*, 65 (2006) 278–285.
- [26] B. Wyrwas, Methodological Aspects of Surfactant Biodegradation Under Laboratory and Environmental Conditions, PUT Publisher, Poznań, 2012.
- [27] K. Huszla, D. Cierniak, M. Wysokowski, B. Wyrwas, Non-biological methods for degradation nonionic surfactants in the aquatic environment, *Chem. Ind. (London)*, 97 (2018) 2022–2025.
- [28] B. Wyrwas, A. Zgoła-Grześkowiak, A new iodobismuthate method with a low volume filtration device as a new tool for the determination of microgram oxyethylate amounts, *Tenside Surf. Deterg.*, 52 (2015) 213–218.
- [29] B. Wyrwas, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, A. Szulc, P. Cyplik, W. Białas, A. Szymański, A. Hołderna-Odachowska, Utilization of Triton X-100 and polyethylene glycols during surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel, *J. Hazard. Mater.*, 197 (2011) 97–103.
- [30] I. Skoczko, Water Filtration in Theory and Practice, PAN Publishing, Series of Monographs of Environmental Engineering Committee, Warsaw, 2019.
- [31] A. Hoffmann, G. Gunkel, Bank filtration in the sandy littoral zone of Lake Tegiel (Berlin): structure and dynamics of the biological active filter zone and clogging processes, *Limnologia*, 14 (2011) 10–19.
- [32] B. Wyrwas, I. Kruszelnicka, D. Ginter-Kramarczyk, Effects of selected anionic and nonionic surfactants on the operation of activated sludge, *Przem. Chem.*, 90 (2011) 613–619.
- [33] B. Wyrwas, I. Kruszelnicka, D. Ginter-Kramarczyk, Effect of concentration of anionic surfactant on the morphology of activated sludge, *Przem. Chem.*, 90 (2011) 1743–1748.
- [34] D. Cierniak, M. Woźniak-Karczewska, A. Parus, B. Wyrwas, A.P. Loibner, H.J. Heipieper, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, How to accurately assess surfactant biodegradation - impact of sorption on the validity of results, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (2019), doi: 10.1007/s00253-019-10202-9.
- [35] A. Tahar, J.M. Choubert, C. Miège, M. Esperanza, K. Le Menach, H. Budzinski, C. Wisniewski, M. Coquery, Removal of xenobiotics from effluent discharge by adsorption on zeolite and expanded clay: an alternative to activated carbon?, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21 (2014) 5660–5668.

- [36] T. Thiebault, R. Guégan, M. Boussafir, Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: case of tramadol and doxepine pharmaceutical products, *J. Colloid Interface Sci.*, 453 (2015) 1–8.
- [37] M. Grassi, G. Kazkioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, Published in: *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, Netherlands, Springer, 2012, pp. 15–37.
- [38] S.C. Azimi, A. Pendashteh, *Green Technologies for Wastewater Treatment*, Second International Conference in New Research on Chemistry & Chemical Engineering, Iran, 2016.
- [39] A.C. Sophia, E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 150 (2018) 1–17.
- [40] K. McDonough, K. Casteel, N. Itrich, J. Menzies, S. Belanger, K. Wehmeyer, T. Federle, Evaluation of anionic surfactant concentrations in US effluents and probabilistic determination of their combined ecological risk in mixing zones, *Sci. Total. Environ.*, 572 (2016) 434–441.
- [41] J. Šíma, V. Holcová, Removal of nonionic surfactants from wastewater using a constructed wetland, *Chem. Biodivers.*, 8 (2011) 1819–1832.
- [42] F. Riva, S. Castiglioni, E. Fattore, A. Manenti, E. Davoli, E. Zuccato, Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 221 (2018) 451–457.
- [43] M. Palmer, H. Hatley, The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: a critical review, *Water Res.*, 147 (2018) 60–72.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 10.04.2026.
(miejsce i data)

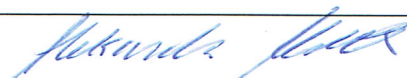
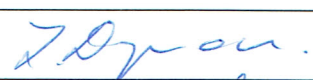
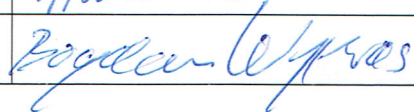
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process

Desalination and Water Treatment -2020, 199, 241-251

DOI: 10.5004/dwt.2020.25738

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	50%	
Dorota Cierniak	20 %	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Bogdan Wyrwas	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie tekstu.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 10.04.2020.
(miejsce i data)

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process

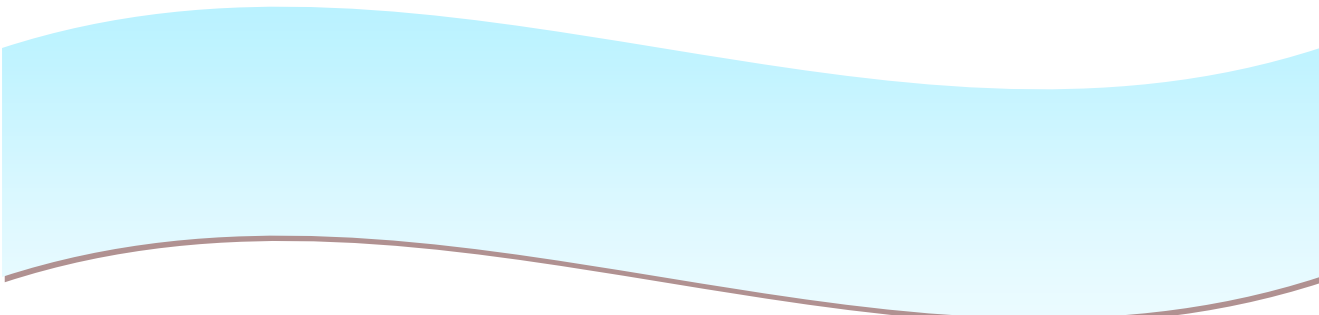
Desalination and Water Treatment -2020, 199, 241-251

DOI: 10.5004/dwt.2020.25738

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	50%	
Dorota Cierniak	20 %	Dorota Cierniak
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Bogdan Wyrwas	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie tekstu.



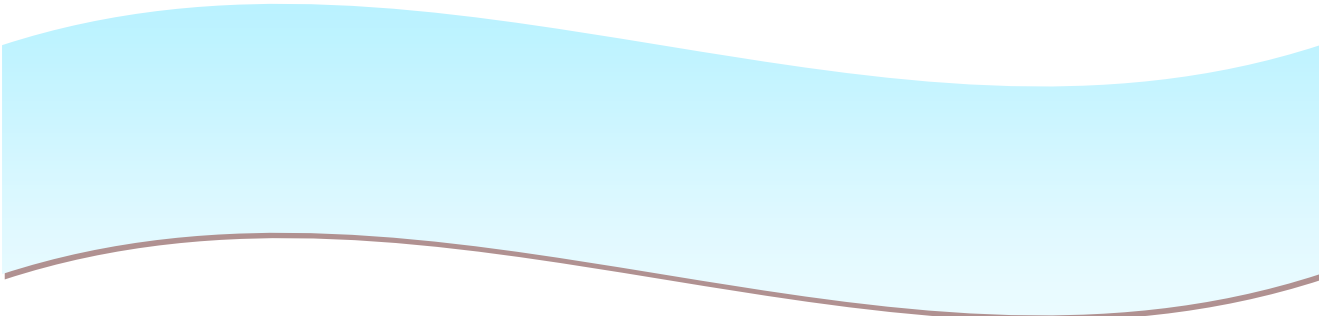
Załącznik A3

*Stabilność chemiczna wody na etapach jej uzdatniania
ze szczególnym uwzględnieniem infiltracji. Część 1*

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Stabilność chemiczna wody na etapach jej uzdatniania ze szczególnym uwzględnieniem infiltracji. Część 1

Chemical stability of water at the stages of its treatment, with particular emphasis on infiltration. Part 1

Aleksandra Makała

Streszczenie

W niniejszym artykule, będącym pierwszą częścią cyklu, omówiony został problem stabilności chemicznej i oceny korozyjności wody uzdatnianej. W kolejnych dwóch częściach przedstawione będą zmiany korozyjności wody na kolejnych etapach jej uzdatniania, w tym w procesie infiltracji, a także omówione zostaną metody przywracania stabilności chemicznej. Aktualność tego zagadnienia wynika z faktu, iż wody uzdatniane w wielu ZUW nie spełniają warunku chemicznej stabilności.

Abstract

This article, which is the first part of the series, discusses the problem of chemical stability and the assessment of the corrosivity of treated water. The next two parts will present changes in the corrosivity of water at subsequent stages of its treatment, including the infiltration process, and will also discuss methods of restoring chemical stability. The topicality of this issue results from the fact that the waters treated in many WTPs do not meet the condition of chemical stability.

1. Wprowadzenie

Osiągnięcie chemicznej stabilności wody jest jednym z podstawowych celów uzdatniania wody, obok usuwania cząstek (łącznie z kolidalnymi), obniżania OWO (ogólny węgiel organiczny), usuwania domieszek chemicznych, dezynfekcji oraz osiągnięcia biologicznej stabilności wody i spełnienia wymagań organoleptycznych. Chemiczna stabilność wody, jako kryterium oceny jej jakości, nie jest uwzględniana w przepisach prawnych i rozporządzeniach określających jakość wody do picia. Jednakże brak stabilności chemicznej wody opuszczającej zakład uzdatniania wody (ZUW) może być przyczyną pogorszenia się jej składu w czasie przepływu w takim stopniu, iż może ona w kranie nie odpowiadać wymogom stawianym wodzie do picia.

W niniejszym artykule, będącym pierwszą częścią cyklu artykułów, omówiony zostanie problem stabilności chemicznej i oceny korozyjności wody ujmowanej. W kolejnych dwóch częściach przedstawione zostaną zmiany koro-

zyjności wody na kolejnych etapach jej uzdatniania, w tym w procesie infiltracji, a także omówione zostaną metody przywracania stabilności chemicznej. Aktualność tego zagadnienia wynika z faktu, iż wody uzdatniane na wielu ZUW nie spełniają warunku chemicznej stabilności.

Definicja określa stabilność wody jako właściwość polegającą na tym, że woda nie rozpuszcza i nie wytrąca węglanu wapnia. Definicja ta ogranicza pojęcie stabilności wody do zachowania równowagi węglanowo-wapniowej, czyli równowagi między występującymi w niej jonami Ca^{+2} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , a wolnym kwasem węglowym. Definicja ta jest zatem jednoznaczna i wystarczająca, ale tylko w obszarze układu wapniowo-węglanowego wody, który można zidentyfikować za pomocą odczynu, twardości, zasadowości i kwasowości węglanowej wody. Brak stabilności chemicznej wody, w aspekcie tej klasycznej definicji wskazującej na brak równowagi węglanowo-wapniowej, przyczynia się do wystąpienia zjawisk korozji chemicznej spowodowanych agresywnym CO_2 lub wy-

trącania się osadu węglanu wapnia. Analiza układu węglanowego pozwala stwierdzić bądź wykluczyć właściwości korozyjne badanych wód.

Brak stabilności chemicznej wody przyczynia się do wystąpienia zjawisk korozji w sieci wodociągowej, prowadząc do pogorszenia się jakości wody uzdatnionej, a także do obniżenia żywotności i stanu technicznego eksploatowanych urządzeń i obiektów wodociągowych. Do czynników wpływających na rozwój korozji należy zaliczyć:

- temperaturę – intensywność korozji zwiększa się wraz z jej wzrostem;
- prędkość przepływu wody – korozja może być intensyfikowana zarówno przez małą prędkość przepływu wody lub jej stagnację w przewodach wodociągowych;
- obecność chlorków i siarczanów w wodzie intensyfikuje proces korozji betonu, miedzi, stali i stali aluminiowej;
- twardość wody – korozja wielu materiałów na ogół wzrasta w wodach miękkich.

2. Kryteria oceny stabilności chemicznej wody

Do oceny braku stabilności i potencjalnych właściwości korozyjnych wód stosuje się trzy charakterystyczne grupy kryteriów, oparte na:

- składnikach jakości wody (agresywny CO_2 , H_2S , SO_4^{2-} , Cl^- , Cl_2 , O_3 i in.);
- indeksach stabilności (np.: Langeliera, Ryznera, Larsona-Scollda, Stroheckera i in.);
- systemach klasyfikacji wód (Steinratha, Kamerszteina).

Należy podkreślić, że pełna ocena procesów korozji w sieci wodociągowej zależy nie tylko od właściwości i składu wody (który jest zmienny), ale także od materiałów z jakich wykonane są przewody i armatura sieci oraz właściwości gruntu w jakim się znajduje.

Podstawą do oceny i wyjaśnienia mechanizmów korozji jest znajomość chemii, biologii oraz metalo-

znawstwa. Efekty działania korozji w sieci wodociągowej, obejmujące pogorszenie jakości wody i postępujące niszczenie przewodów, zbiorników i armatury, to najczęściej wynik połączonego działania trzech podstawowych rodzajów korozji:

- chemicznej – będącej wynikiem heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na granicy faz między metalem (materiałem przewodu) a środowiskiem, w tym domieszkami roztworu wodnego (CO_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 itp.) bez powstawania prądu elektrycznego;
- elektrochemicznej – wywołanej przez procesy elektrochemiczne zachodzące pod wpływem wzajemnie na siebie oddziałujących elektrolitów, znajdujących się w wodzie uzdatnionej oraz mikroogniów lokalnych występujących na powierzchni metalu i utworzonych przez chemicznie różne składniki tego metalu lub przez jego strukturalnie niejednorodne części;
- mikrobiologicznej – spowodowanej działalnością mikroorganizmów, głównie bakterii, które swój metabolizm opierają na katalizowanych przez siebie procesach biochemicznych, w zasadniczej części oksydacyjno-redukcyjnych, wykorzystując przy tym zarówno domieszki wody, jak i materiały przewodów wodociągowych oraz produkty ich korozji.

• Indeks Langeliera

Indeks Langeliera jest wskaźnikiem o najdłuższej tradycji stosowania do oceny korozyjnego oddziaływania wody wobec stali zwykłej i ocynkowanej. Wartość jest obliczana wg wzoru:

$$IL = \text{pH} - \text{pH}_s,$$

w którym:

pH – wartość odczynu badanej próbki wody,

pH_s – wartość odczynu w stanie równowagi węglanowo-wapniowej, $\text{pH}_s = 11,39 - 2 \cdot \log A$,

A – ilość związanego dwutlenku węgla, $A = Z_{og} \cdot 22$,

Z_{og} – zasadowość ogólna wody, [mval/dm³].

Ocenę właściwości korozyjnych wody dokonuje się na podstawie wartości IL i według interpretacji przedstawionej w tab. 1.

• Indeks Stroheckera – J_{st}

Wartość J_{st} oblicza się wg wzoru:

$$J_{st} = \text{pH}_s - \text{pH}$$

$$\text{pH}_s = 11,39 - 2 \cdot \log A,$$

w którym:

J_{st} – wskaźnik stabilności (nasylenie wody węglanem wapnia),

pH_s – wartość odczynu w stanie równowagi węglanowo-wapniowej,

pH – wartość odczynu badanej próbki wody,

A – ilość związanego dwutlenku węgla, $A = Z_{og} \cdot 22$,

Tab. 1. Wartości indeksu Langeliera wraz z właściwościami

Wartość wskaźnika	Właściwość wody
$IL < 0$	nienasycona w stosunku do CaCO_3 i ma właściwości agresywne (zawiera agresywny CO_2)
$IL = 0$	stabilna, nie ma charakteru agresywnego, ale również skłonności do wytwarzania ochronnych warstw CaCO_3
$IL > 0$	ma skłonności do wytwarzania osadów CaCO_3 , jest nieagresywna

Tab. 2. Wartości indeksu Stroheckera wraz z właściwościami

Wartość wskaźnika	Właściwość wody
$J_{st} < 0 (\text{pH}_s < \text{pH})$	woda ma tendencję do wytrącania osadu do CaCO_3 i wytwarzania powłoki ochronnej na powierzchni z którymi się styka
$J_{st} = 0$	stabilna, nie ma charakteru agresywnego, ale również skłonności do wytwarzania żadnych osadów na powierzchniach z którymi się styka
$J_{st} > 0 (\text{pH}_s > \text{pH})$	woda ma charakter korozyjny

Z_{og} – zasadowość ogólna wody, [mval/dm³].

Ocenę korozyjnych właściwości wody dokonuje się na podstawie wartości J_{st} i według interpretacji przedstawionej w tab. 2.

• Indeks Ryznera IR

IR określa tendencję do tworzenia warstw ochronnych na płaszczyznach, z którymi styka się woda. Wartość indeksu Ryznera wyznacza się z zależności:

$$IR = 2 \text{pH}_s - \text{pH}.$$

Ocenę korozyjnych właściwości wody dokonuje się na podstawie wartości IR i według interpretacji przedstawionej w tab. 3.

• Indeks Larsona i Scolda

Indeks Larsona i Scolda jest podstawą do oceny korozyjnych właściwości wody, która oprócz zasadowości wody uwzględnia również zawartość chlorków i siarczanów w wodzie. Metoda obejmuje wyznaczenie wartości dwóch indeksów, których wzory zamieszczono poniżej:

$$LI_1 = \frac{[\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$LI_2 = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

w których:

$[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ – stężenie molowe chlorków, siarczanów i wodorowęglanów.

Tab. 3. Tabela wartości indeksu Ryznera wraz z właściwościami

Wartość wskaźnika	Właściwość wody
$IR < 6,65$	woda mająca tendencję do wytrącania węglanu wapnia
$IR = 6,65 \div 6,9$	woda lekko korozyjna
$IR = 6,9 \div 8,7$	woda średnio korozyjna
$IR > 8,7$	woda silnie korozyjna

Z powyższych równań wynika, że własności korozyjne wody rosną wraz ze wzrostem zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych.

Woda jest niekorozyjna względem żelaza i stali, jeżeli wartość $LI_1 < 5$. Szybkość korozji zwiększa się przy wartościach $LI_2 > 0,1$.

3. Konkluzje końcowe

Osiągnięcie chemicznej stabilności wody uzdatnionej w ZUW jest ważne ze względu na potrzebę uniknięcia niepożądanych reakcji chemicznych w sieci wodociągowej. Najważniejszym zagadnieniem związanym z chemiczną stabilnością uzdatnionej wody jest równowaga węglanowo-wapniowa.

Artykuł niniejszy jest przygotowaniem do drugiej i trzeciej części publikacji, w której omawiane będą zmiany stabilności chemicznej wody na etapach jej uzdatniania, a w szczególności w procesie infiltracji.

Woda ujmowana na cele zaopatrzenia ludzi w wodę do picia i cele przemysłowe poddawana jest szeregom procesów (koagulacji, filtracji, zmiękczenia, wymiany jonowej i in.), których wynikiem jest zmiana wartości parametrów jakości wody. Zmia-

ny te prowadzą często do zachwiania stabilności chemicznej wody i pojawienia się właściwości korozyjnych.

Zmiana charakteru wody ze stabilnego na korozyjny, jako skutek procesów technologicznych, będzie przedmiotem drugiej części artykułu.

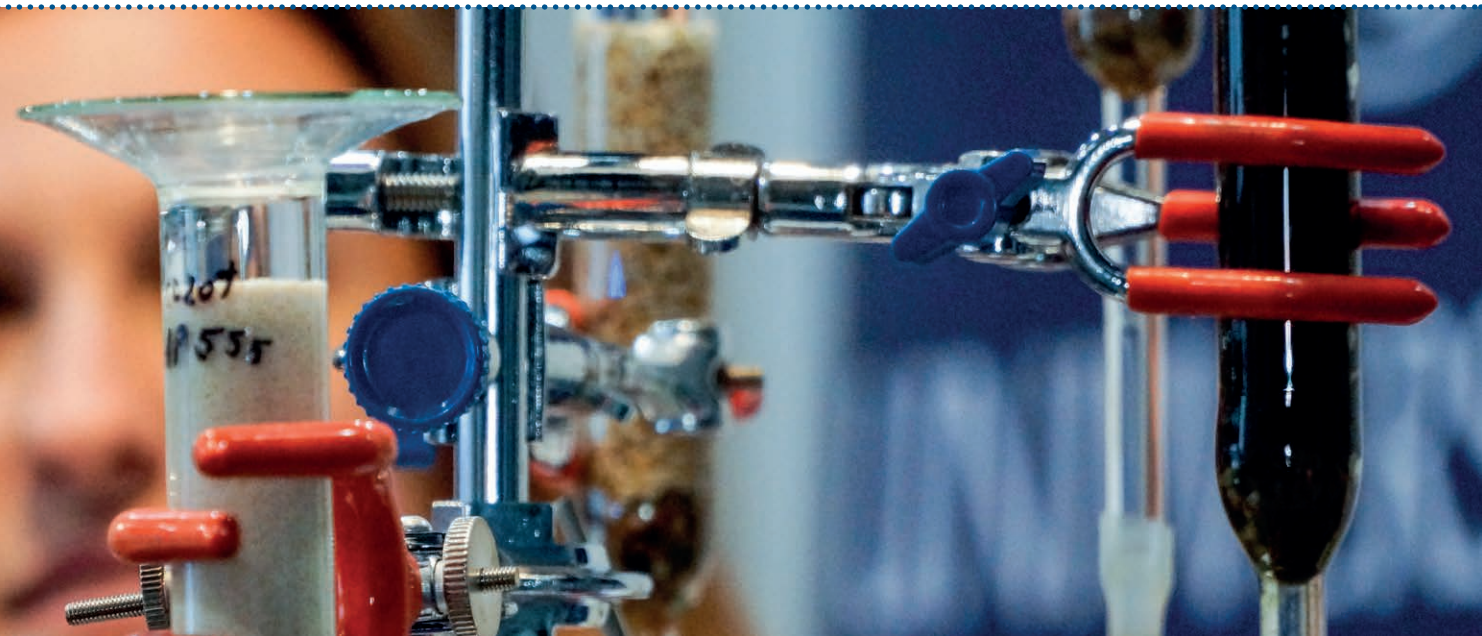
W trzeciej części omówione zostaną metody służące osiągnięciu chemicznej stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej.

4. Literatura

- [1] Sozański M. M. i inni, „Wodociągi i kanalizacja w Polsce – tradycja i współczesność” Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych, Poznań-Bydgoszcz 2002 r.
- [2] Sozański M. M., Huck P.M., „Eksperyment doświadczalny w technologii wody”.
- [3] Mielcarzewicz E. W., Obliczenia systemów zaopatrzenia w wodę, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2000.
- [4] Kowal A.L., Świdarska-Bróz M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [5] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.

mgr inż. Aleksandra Makala

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki



Fot. Tomasz Gąska

Aleksandra Makąła
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 09.04.2026.
(miejsce i data)

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Stabilność chemiczna wody na etapach jej uzdatniania

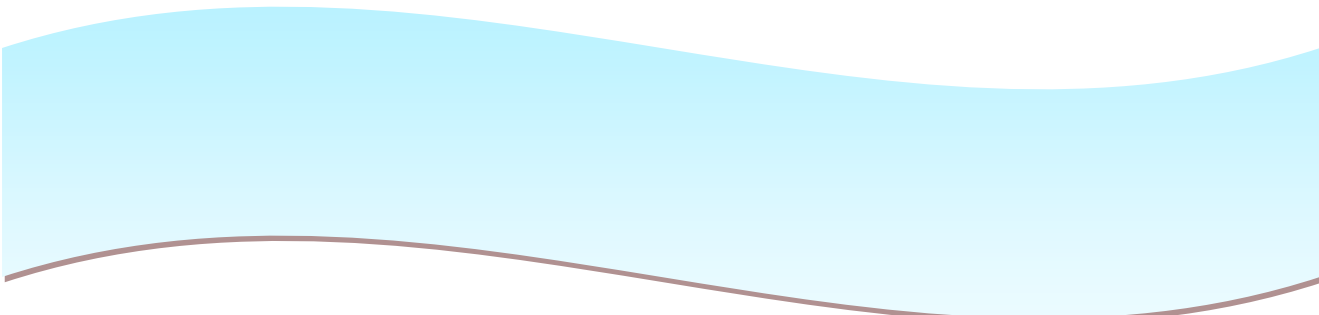
ze szczególnym uwzględnieniem infiltracji. Część 1

Technologia Wody -2020, 5(73), s. 12-14

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makąła	100 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat stanu wiedzy w opracowywanej dziedzinie, zebranie danych pomiarowych, opracowanie metodyki, analiza wyników badań, korekta i sformułowanie finalnego tekstu.



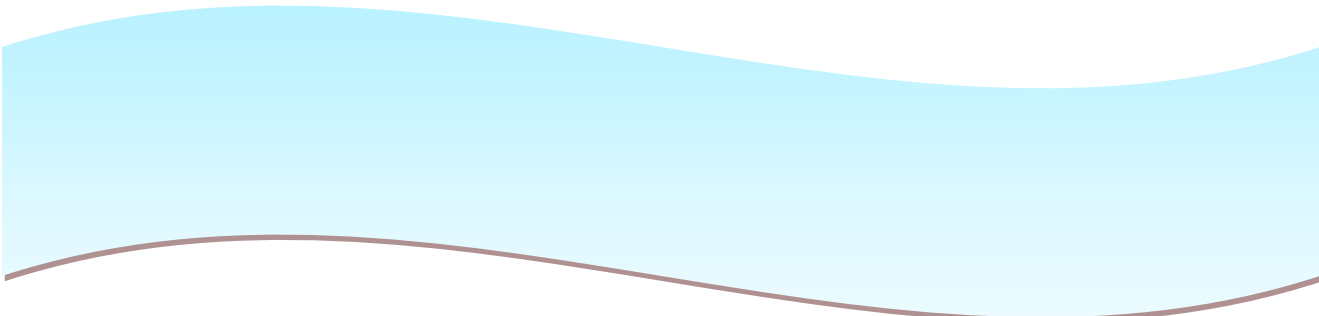
Załącznik A4

*Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs
during treatment of surface water*

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Article

Impact of Artificial Infiltration on the Removal of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs during Treatment of Surface Water

Aleksandra Makala¹, Zbysław Dymaczewski¹ , Joanna Jeż-Walkowiak^{1,*} , Agnieszka Strykowska¹ and Joanna Zembrzuska² 

¹ Institute of Environmental Engineering and Building Installations, Faculty of Environmental Engineering and Energy, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland; aleksandra.makala@doctorate.put.poznan.pl (A.M.); zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl (Z.D.); agnieszka.strykowska@put.poznan.pl (A.S.)

² Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland; joanna.zembrzuska@put.poznan.pl

* Correspondence: joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl

Abstract: The content of pharmaceuticals in natural waters is steadily increasing. Especially non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are often detected in natural waters due to their widespread use. This group of compounds includes commonly used representatives, such as paracetamol and ketoprofen. The quality of natural waters determines the processes applied for the treatment of drinking water. The methods used in order to remove pharmaceuticals from treated water include adsorption and biologically active filtration. Both processes also occur during artificial infiltration (forced flow of intake surface water through the ground to the collecting wells) at surface water intakes. The processes, which occur in the soil, change the water quality characteristics to a great extent. The goal of the study was to evaluate the removal efficiency of paracetamol and ketoprofen in the process of artificial infiltration used as a pre-treatment of surface water. The studies were conducted at a field experimental installation located at the technical artificial infiltration intake. The experimental installation consisted of three metering wells (piezometers) which were located on the way between the bank of the infiltration pond and the collecting well. The collected water samples allowed to evaluate the change of selected NSAIDs concentrations during the passage of water through the ground. The analysis procedure included solid phase extraction (SPE) and high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Removal of the studied NSAIDs in the infiltration process occurred with variable effectiveness throughout the year. Paracetamol was removed with annual efficiency equal to 42%, although no significant removal of ketoprofen was observed.

Keywords: artificial infiltration; groundwater; ketoprofen; micropollutants; paracetamol; pharmaceuticals; surface water; water treatment



Citation: 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**, *14*, 8406. <https://doi.org/10.3390/en14248406>

Academic Editor: Alok Patel

Received: 18 October 2021

Accepted: 7 December 2021

Published: 13 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The pharmaceutical industry is among the most prosperous and rapidly developing sectors [1]. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are a group of pharmaceuticals used in very high quantities, most of which are available without a prescription. NSAIDs include diclofenac, naproxen, ketoprofen and paracetamol. These drugs are used for treatment of degenerative diseases and rheumatic syndromes.

As a result of increased uptake, a significant increase in the level of pharmaceuticals present in surface waters has been observed during recent years [2–8]. Studies conducted in many countries have indicated the occurrence of NSAIDs in sewage, surface waters as well as tap water [9]. Municipal and hospital wastewater as well as improper disposal of out-of-date drugs are an important source of NSAIDs in the environment [10].

It should be highlighted that the occurrence of NSAIDs in natural waters is a serious threat to the environment. Their presence in water is dangerous for aquatic organisms, including fish, phytoplankton and zooplankton [11]. Furthermore, contamination of drinking water with pharmaceuticals is dangerous for infants, young children, the elderly as well as people with liver or kidney failure [12–15].

The European law has not yet set a limit for surface water contamination by drugs; however, on the 12 August 2013, the European Commission proposed the addition of 15 chemical compounds to the list of 33 pollutants that should be monitored in EU waters. These compounds include diclofenac [16] as the first NSAID pharmaceutical.

The natural surface waters are the source for production of drinking water. Removal of pharmaceuticals from surface waters often requires the use of advanced technological processes such as adsorption, membrane processes, oxidation or photodegradation process in the presence of semiconductors, typically metallic oxides [17].

The natural process of artificial infiltration, often applied at surface water intakes, can be a promising alternative. This solution is highly effective in water quality improvement and requires no additional reagents. The process is based on feeding groundwater with surface water through ponds and forcing the flow through the bottom of the pond and further through the ground to the wells receiving water after infiltration [8,18–20].

The infiltration time ranges from several to several dozen days. Such a long residence time of water in the ground allows to compare infiltration to slow filtration or a multi-functional reactor with an extremely large volume [21,22]. Various physical, chemical, physico-chemical and biochemical processes occur during the slow flow of water through the ground [18–20,23].

The composition of surface water after infiltration resembles groundwater in terms of quality. Implementation of the infiltration ponds into the treatment system allows to notably reduce the color, turbidity, content of organic compounds and microbiological parameters; however, the concentrations of iron and manganese may increase [24,25]. Artificial infiltration allows to notably simplify the treatment of surface water [5,26].

The infiltration process is commonly used in every region of the world, for example, in Hungary [19], Germany (Zurich, Dusseldorf and Berlin) [23], Poland (Warszawa, Legnica, Poznań, Bydgoszcz) [22], Australia [20] and Malaysia [18].

Many of these intakes have been operated since the beginning of the 20th century, while others are new objects (e.g., Bydgoszcz, Poland). Years of operation and technological observations confirmed the high efficiency of these techniques in terms of removal of organic compounds measured by the reduction in TOC, COD and color [18,19,22–24]. Scientists are now interested in the ability of the infiltration process to remove micropollutants, including pharmaceuticals [5,6,8,19,25]. This interest comes from understanding the complexity of physical, chemical and biological processes in the soil. However, it should be borne in mind that, despite the trials and proven rules of a general nature, each intake has its own specificity, which is manifested in the variability of the quality of surface water collected, hydrogeological parameters of the intake and its exploitation. For this reason, it is important to determine the individual's capacity to improve water quality in terms of removing micropollutants. Research aimed at determining the effects of artificial infiltration should be carried out according to a known and confirmed research methodology, implementing a sensitive and precise analytical technique.

The aim of the study was to determine the effects of the artificial infiltration process on the removal of selected nonsteroidal anti-inflammatory and analgesic drugs (NSAIDs) from treated water.

The novelty of the presented research comes from the combination of a hydrological experiment, using a field research installation, that allows to track changes in water quality during water flow through the ground as well as from the use of the experimental method of determining the water retention time in the soil and a sensitive analytical method (based on solid state extraction and LC-MS/MS technique), that allow to elucidate the actual (considering the flow of the water) changes in the amount of analyzed compounds during

infiltration. The removal efficiency of these contaminants was determined in relation to raw river and infiltration water.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area and Experimental Installation

During the study, eleven research series were carried out, which were focused on the measurement of changes in the concentration of paracetamol and ketoprofen during the process of artificial infiltration, by collecting water samples at 5 points along its flow from the pond to the well.

The studies presented in this manuscript were conducted at the artificial infiltration intake for the city of 500,000 inhabitants in central Europe. The river water is pumped with no treatment to the infiltration ponds at the intake. The experimental installation consisted of three metering wells (piezometers)—marked as PP-1, PP-2 and PP-3—which were located on the way between the bank of the infiltration pond (one of 27 operating ponds at the intake) and one of the intake wells included in the water collecting system—levar II. The levar II collects water from 92 wells with average capacity of 1200 m³/h. The infiltration pond is 750 m long and approximately 20 m wide at the bottom. The depth of the metering wells is equal to 5.5, 7.5 and 9.5 m, respectively. The diameter of the metering wells is equal to 10 cm. The depth of piezometers is correlated with the infiltration water level in the ground. The cross section of the infiltration path is shown in Figure 1.

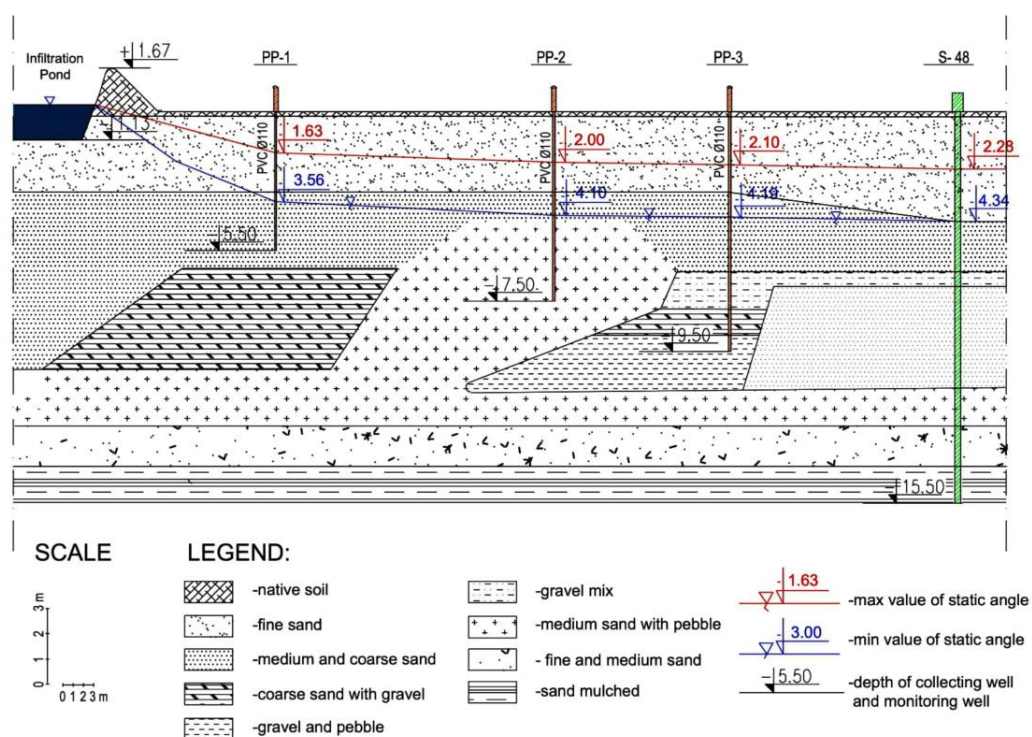


Figure 1. The cross section of the infiltration path [22].

The passage starts at the bottom of the pond as the infiltration water enters the ground (aeration and saturation zones), with three piezometers on its way, and ends with the well S-48. The passage direction is perpendicular to the line of the pond bank and the line of collecting wells.

The retention time of infiltrated water in the ground was evaluated based on temperature measurements. The temperature of water was measured in the infiltration pond, in the piezometers and in the collecting well S-48, approximately two meters below the water level, every 2 weeks.

2.2. Analytical Methods

The NSAID analysis procedure included the separation and concentration of analytes from water samples by means of solid phase extraction (SPE) and determination based on high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) using an UltiMate 3000 RSLC liquid chromatograph (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) coupled with an API 4000 QTRAP mass spectrometer (Biosystems MDS Sciex, Foster City, CA, USA). A C18 cartridge (3 mL, 500 mg, J.T. Baker) was used for SPE. A Baker vacuum system (J. T. Baker, The Netherlands) was used for the preconcentration step. Firstly, the SPE cartridge was conditioned with 5 mL of methanol followed by 5 mL of deionized water, at a flow rate of 1 mL/min. After the conditioning step, a 200 mL water sample was percolated through the cartridge at a flow rate of 10 mL/min. The cartridge was dried under vacuum for 20 min in order to remove excess water. Elution of the analytes from the cartridges was performed by using two 2.5-mL aliquots of methanol. The extracts were evaporated under a gentle stream of nitrogen and reconstituted in the mobile phase to a final volume of 0.2 mL for further LC-MS/MS analysis.

LC analysis was performed using the UltiMate 3000 RSLC chromatographic system. Five μ L samples were injected into a 100×2.1 mm I.D. analytical column packed with 1.9μ m Hypersil GOLD C18 RP from Thermo Scientific (Waltham, MA, USA). In the experiments, the column was kept at 35°C and the mobile phase consisted of 5 mM ammonium acetate in water (A) and methanol (B), at a flow rate of 0.2 mL/min. The following gradient was used: 0 min 30% B, 10 min 67% B, 12 min 100% B.

The LC system was connected with the API 4000 QTRAP triple quadrupole mass spectrometer. The Turbo Ion Spray source operated in negative ion mode. The dwell time for mass transition detected in the MS/MS multiple reaction monitoring mode (MRM) was set at 70 ms. All the studied NSAIDs were detected using the following settings for the ion source and mass spectrometer: curtain gas 10 psi, nebulizer gas 45 psi, auxiliary gas 45 psi, temperature 350°C , ion spray voltage -4500 V and collision gas set to medium. The MS/MS parameters used for quantitative determination of NSAIDs are presented in Table 1. $[\text{M-H}]^-$ complexes of tested NSAIDs were used as precursor ions.

Table 1. MS/MS parameters for the acquisition of NSAIDs.

Compound	Precursor Ion $[\text{M-H}]^-$ m/z	Declustering Potential (V)	MRM 1 Transitions— Quantitation Ion (Precursor Ion $m/z \rightarrow$ Product Ion m/z)	Collision Energy (V)	MRM 2 Transitions— Confirmation Ion (Precursor Ion $m/z \rightarrow$ Product Ion m/z)	Collision Energy (V)
Paracetamol	150	−20	$150 \rightarrow 107$	−24	$150 \rightarrow 60$	−14
Ketoprofen	253	−50	$253 \rightarrow 209$	−12	$253 \rightarrow 197$	−10

The concentrations of NSAIDs were determined using the standard curve technique.

3. Results

Analysis of changes of water temperature in soil throughout the infiltration route allowed to determine the infiltration time between the measuring points. Water which infiltrated in the soil flows in time determined by waves with the same temperature. The temperature was measured during the experiment at measuring points every 1–2 weeks. The graph that presents the temperature of the water measured at the measuring points is shown in Figure 2. The graphs of temperature changes during the measurement year at each measurement point are sinusoidal. The distances between the curves' maxima (summer) and minima (winter) correspond to the times of travel of the wave of the same temperature and the same times of water flow between the measuring points. The distances of the measuring points from the bank of the pond and the average time when the water overcomes this distance are presented in Table 2.

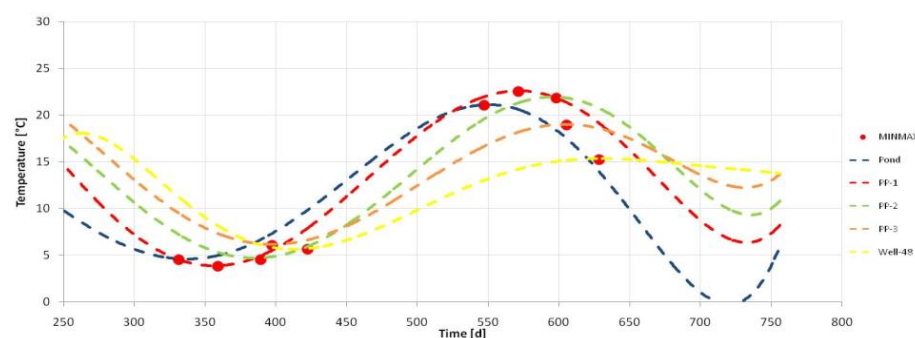


Figure 2. Temperature changes in the sampling points during the research period from October 2018 to March 2020.

Table 2. The distance of measuring points from the bank of the pond and retention time.

Sampling Points (Figure 1)	Distance from Pond Bank (m)	Retention Time (Days)
PP-1	18.00	26.0
PP-2	45.50	54.5
PP-3	62.90	62.0
S-48 well	85.90	86.0

The concentrations of selected NSAIDs in water collected from the measuring points were determined every month. Eleven research series were carried out during the entire considered period. Values of paracetamol and ketoprofen concentrations measured at measuring points throughout the test period are presented in Figure 3. The relationships presented in Figure 3 were used to determine the approximate concentrations of the measured NSAID compounds at the given piezometer after the retention time corresponding to the time of water flow to this metering point.

The concentration of pharmaceuticals in the infiltration pond was subjected to significant fluctuations during the study period. The occurrence of NSAIDs (especially paracetamol) in pond water is periodic and fluctuations result from increased use of anti-inflammatory drugs during periods of colds. In order to determine the actual effect of pharmaceuticals removal during filtration in the soil, it is necessary to consider the time which is required for water to travel the distance from one measuring point to another. Based on the data presented in those graphs, the concentration values of the tested pharmaceuticals were approximated for a given initial concentration in the pond at subsequent measuring points after the time corresponding to the retention of water in the soil (Table 2). The approximated concentrations are presented in Table 3. The water characteristics at measuring points during the study are presented in Table 4.

Table 3. Approximated concentrations of tested NSAID in water samples after the time of retention in the ground.

Date of Sampling	Pond	Paracetamol (ng/L)				Ketoprofen (ng/L)				
		PP-1 Retention 26 Days	PP-2 Retention 54.5 Days	PP-3 Retention 62 Days	Well Retention 86 Days	Pond	PP-1 Retention 26 Days	PP-2 Retention 54.5 Days	PP-3 Retention 62 Days	Well Retention 86 Days
29 March 2019	7.276	7.587	7.201	7.260	7.077	1.149	2.767	4.893	1.382	0.633
16 April 2019	7.310	7.525	6.632	7.225	6.528	0.649	3.271	2.625	0.151	0.945
14 May 2019	7.115	7.510	7.393	6.324	3.098	6.497	13.041	0.525	0.835	5.500
05 June 2019	7.458	7.440	4.596	3.411	0.780	2.667	5.678	1.736	2.869	8.042
09 July 2019	7.366	3.894	0.832	0.746	0.837	4.816	5.600	3.283	3.650	3.154
27 August 2019	0.720	0.799	0.616	0.790	0.706	8.280	1.679	4.020	4.130	3.136
23 September 2019	0.660	0.666	0.806	0.715	0.642	7.780	2.005	3.188	3.939	3.164
28 October 2019	0.270	0.810	0.752	0.527	0.642	2.580	4.460	2.827	2.490	4.604
26 November 2019	0.700	0.743	0.724	0.609	0.707	4.400	3.347	2.951	2.166	6.888
08 January 2020	0.630	0.705	0.847	1.034	1.774	7.490	4.189	3.419	2.636	8.854
21 January 2020	3.648	0.707	1.237	1.455	2.223	6.752	4.974	4.097	3.799	9.211

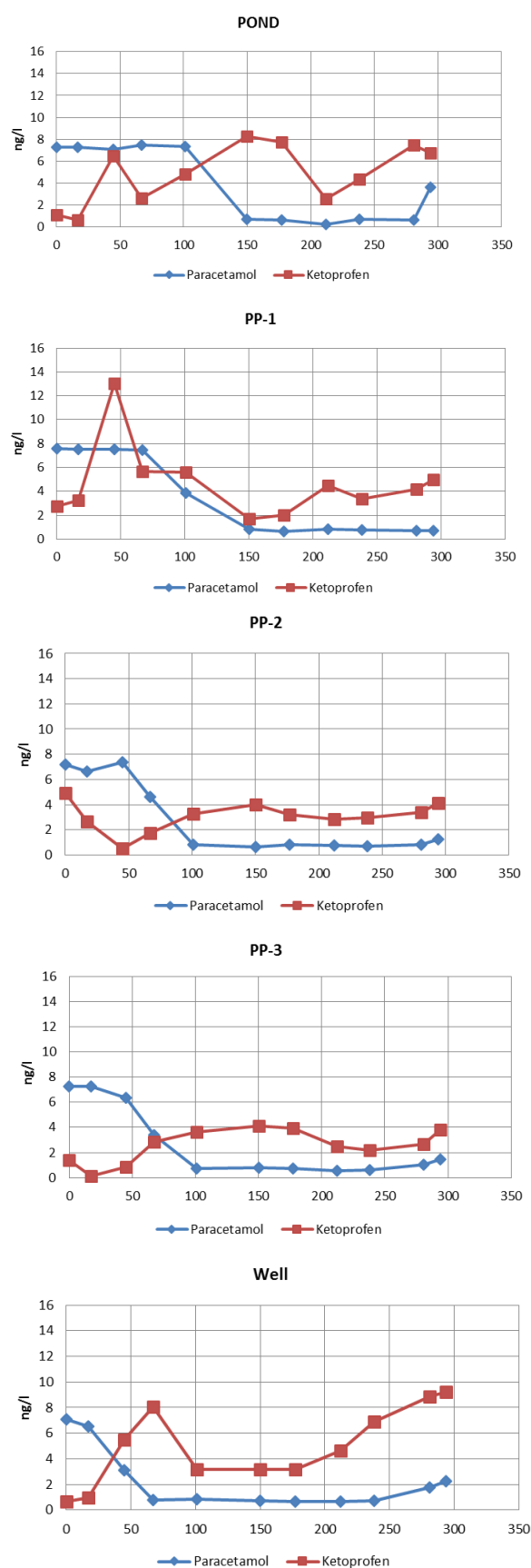


Figure 3. Concentrations of the studied pharmaceuticals in water collected from measuring points during the experiments.

Table 4. The average season values of water quality parameters measured at measuring points during the research period.

Measuring Point	Season	pH	Oxygen (mg/L)	TOC (mg/L)	Temperature (°C)
Pond	Spring	8.03	12.00	9.02	11.50
	Summer	7.83	5.50	4.66	21.40
	Fall	8.06	8.30	6.51	16.30
	Winter	8.09	11.50	6.31	6.00
PP-1	Spring	7.62	4.40	4.89	8.40
	Summer	7.36	1.20	0.79	19.00
	Fall	7.26	1.49	5.64	20.80
	Winter	7.30	1.47	2.92	12.40
PP-2	Spring	7.68	2.00	4.37	6.10
	Summer	7.40	0.90	1.54	16.30
	Fall	7.30	1.03	5.82	20.40
	Winter	7.32	0.83	3.07	15.50
PP-3	Spring	7.60	2.00	4.29	6.20
	Summer	7.58	0.70	1.94	15.40
	Fall	7.46	1.37	6.11	18.00
	Winter	7.39	0.83	4.03	15.60
S-48	Spring	7.57	0.80	4.94	6.90
	Summer	7.49	0.90	0.95	10.70
	Fall	7.55	1.07	6.62	14.40
	Winter	7.35	1.23	4.82	15.20

4. Interpretation and Discussion of Results

The concentrations of paracetamol and ketoprofen measured during the year, which were presented above (Figure 3, pond), show that the content of paracetamol in water collected from the pond ranged from 0.27 to 7.46 ng/L. It can be stated that the paracetamol concentration fluctuated, giving higher values in winter and spring, which corresponds with the higher NSAID consumption in these seasons. The content of ketoprofen in water samples from the pond ranged from 0.65 to 8.2 ng/L. It can be observed that the concentration of ketoprofen in surface pond water does not depend on the season, as in the case of paracetamol (Figure 3, pond).

Graphs presented in Figure 4 were prepared after considering the retention for the determined approximate concentrations of pharmaceuticals at the measuring points (pond, piezometers and well). Values presented in Figure 4 are the average season values. In the case of paracetamol, there is a clear decrease in concentration during infiltration in summer when the temperature of water is higher (Figure 2). In the case of ketoprofen, a significant decrease in concentration during infiltration was observed in fall. The air temperature and pond water temperature in this particular fall were high, comparable with summer temperatures (Table 4). In this season, the average concentration of ketoprofen decreased from 6.84 to 3.63 ng. It can be observed that an increase in water temperature favors the processes of removing paracetamol and ketoprofen from infiltrating water.

Figure 5 shows the average annual concentrations of the tested pharmaceuticals at measurement points after the retention time in soil. During the assessment of the annual average concentration of paracetamol, it should be noted that it decreases gradually and steadily during the flow of infiltrating water. The annual ketoprofen concentration decreases on the way from the pond to the PP3 piezometer. Then, an increase in ketoprofen in the water taken from the well occurs. The greatest increase in ketoprofen in the well occurred in winter (Figure 4). This resulted in a low average annual ketoprofen removal efficiency. The detected increase in ketoprofen in the well may be the effect of the desorption phenomenon. This phenomenon has been described in the literature devoted to the migration of pharmaceuticals in the ground [12].

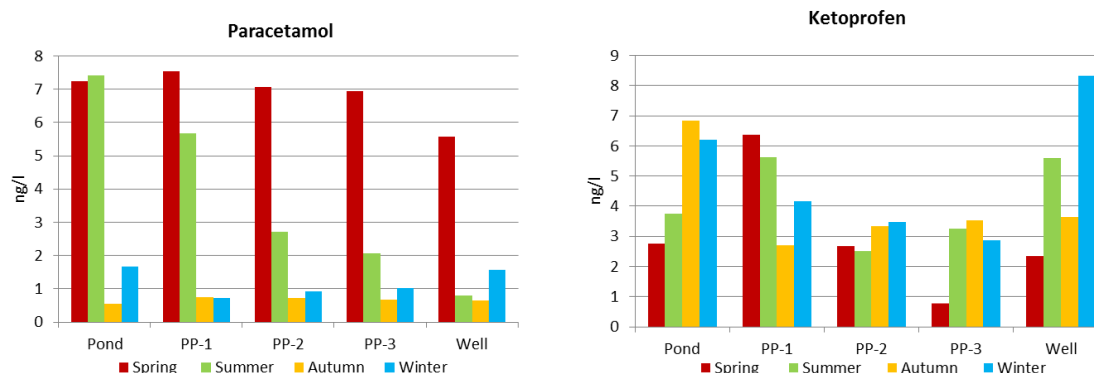


Figure 4. Concentrations of paracetamol and ketoprofen throughout the infiltration route in subsequent measurement series.

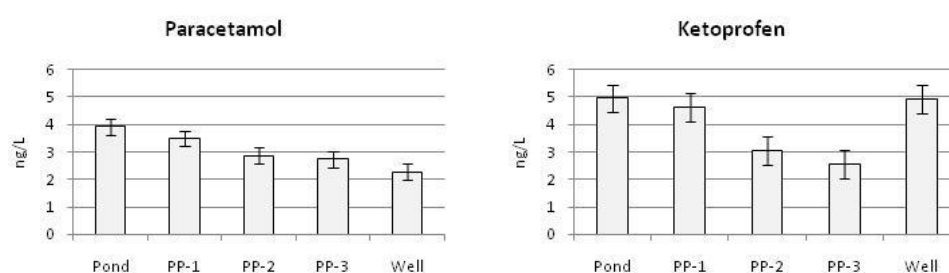


Figure 5. Annual average concentrations of paracetamol and ketoprofen throughout the infiltration route in subsequent measurement series.

The approximate values of paracetamol and ketoprofen concentrations (Figure 5) were used to determine the average annual removal efficiency of these pharmaceuticals from infiltration water. The average annual removal efficiency was calculated according to the formula:

$$E_{\text{inf}} = \frac{C_{\text{pond}} - C_{\text{S48}}}{C_{\text{pond}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

where C_{pond} is the average concentration of the studied pharmaceutical in water from the infiltration pond during the research period and C_{S48} is the average concentration of the studied pharmaceutical in water from well S-48 during the research period.

The removal efficiency of the studied pharmaceuticals in the infiltration process during the research period, along with their specific characteristic, is presented in Table 5. The parameters presented in Table 5 are helpful for analysis of the obtained results and evaluation of the ability of tested drugs to undergo biodegradation and adsorption. Many contaminants, including NSAIDs present in the water, undergo biodegradation and/or adsorption during the ground passage of infiltration [22].

Table 5. Paracetamol and ketoprofen characteristics and annual average removal efficiency in the infiltration process during the research period.

	Paracetamol	Ketoprofen
Efficiency %	42.03	0.57
Molar mass *	151.163	254.281
Hydrophilicity logP *	0.46	3.12
Strength of an acid pKa *	9.7	4.8

* [27].

The logP value, shown in Table 5, is a log10 of partition coefficient—P. The compound is more hydrophilic (which means it has a higher affinity for the aqueous phase) when the logP has negative value. Log10 value (logP) is the partition coefficient between octanol

and water (P). Hydrophilicity is a measure of the tendency of chemical molecules to associate with water. Compounds with $\log P > 3$ are characterized by low hydrophilicity. Among the two analyzed NSAID substances, paracetamol ($\log P = 0.46$) is more hydrophilic, which may suggest its higher biodegradability in comparison to ketoprofen. In turn, ketoprofen, characterized by low hydrophilicity (more lipophilic) ($\log P = 3.12$), has a higher bioaccumulation potential and adsorbs better in sediments [7].

According to literature data, the acidic environment increases the susceptibility of the studied pharmaceuticals to the sorption processes, which reduces the effectiveness of microbiological decomposition [27]. In the infiltration process, the pH value decreased along the ground passage (Table 4), which results in a gradual advantage of adsorption at the expense of biodegradation as water flows. Adsorption may occur on soil grains, especially on iron oxide coated soil grains near the well. The iron oxides may be considered as a mesoporous adsorbent [28,29] with the ability to remove organics, including NSAIDs.

The strength of an acid, pK_a , is a parameter which characterizes how weak or strong an acid is. The pK_a is defined as the negative base-10 logarithm of the acid dissociation constant (K_a) of a solution. The lower the pK_a value, the stronger the acid. Pharmaceuticals characterized by an acidic nature are poorly adsorbed and circulate in the water phase [30]. Ketoprofen is a derivative of propionic acid and is acidic in nature. The pK_a value for ketoprofen is 4.8; therefore, it is poorly adsorbed and remains in the water phase [7]. In turn, paracetamol is a very weak acid and is characterized by a much higher value, $pK_a = 9.7$, which determines its better absorption ability [31]. This means that, apart from biodegradation, paracetamol can also undergo a sorption process, thus increasing the removal efficiency compared to ketoprofen.

The literature states that heterotrophic bacteria are present at the first stage of infiltration in the water rich of organics. The heterotrophic bacteria, which include *Zooglea magera*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*, *Achromobacter* sp., *Flavobacterium* sp. (gram negative bacteria), *Micrococcus* sp. as well as *Bacillus* sp. (gram positive bacteria), are primarily aerobic (except for *Micrococcus* sp., which is an anaerobic, and *Bacillus* sp. which is facultative anaerobic), mesophilic bacteria, for which the optimal growth temperature is 30–40 °C, while the optimal pH of the environment is approximately 7. The analysis of data presented in Table 4 indicates that the water in the pond is well oxygenated. At the first section of infiltration, from the pond to PP1, aerobic conditions prevail, and the organic compounds are present, as shown in Table 4 by the TOC parameter. The concentration of organic compounds, measured with the TOC value, decreased from (9.02 ÷ 4.66) to (5.64 ÷ 0.79) on the way from the pond to PP1. The first part of the infiltration path is characterized by the highest removal efficiency of organics. In the next section, from PP1 to PP2, the oxygen level drops to a value lower than 2.0 mg/L. Consequently, there are good conditions for the development of aerobic heterotrophic bacteria in the first section, while in the second section, facultative and anaerobic heterotrophic bacteria may be responsible for the removal of organics. In the first section of the infiltration route, paracetamol is removed in summer from an average value of 7.41 to 5.67 ng/L. The overall efficiency of paracetamol removal in summer is high, reaching 89% (decrease in concentration from 7.41 in the pond to 0.81 ng/L in the well, Figure 4). These high effects were favored by the high water temperature in the pond, equal to 21.4 °C. The highest efficiency of ketoprofen removal, equal to 46.86%, was observed in fall, with the average water temperature at this time of year equal to 16.3 °C (in the pond).

As the water flows, the environment becomes depleted in organic matter, which contributes to the death of heterotrophic bacteria.

The molar mass of paracetamol (Table 5) is much lower than that of ketoprofen. It is an additional factor that increases the effects of paracetamol biodegradation compared to ketoprofen.

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs which do not belong to salicylate derivatives (naproxen, ketoprofen, paracetamol and ibuprofen) are degraded to a high extent by fungi using lignolytic enzymes and the cytochrome P-450 system [32]. In the process of pharma-

ceutical transformation and degradation, the fungi belonging to the *Cunninghamella elegans*, *Beauveria bassiana* and *Cunninghamella echinulate* species take action [33,34]. The optimal temperature for the growth of these species is 25–30 °C and the pH is 6–8. The analysis of data presented in Table 4 indicates that, in the first section, from the pond to PP1, in summer and fall (with higher air and water temperatures in the pond), there are good conditions for the development of these organisms, which increases the removal efficiency of the tested NSAID compounds.

5. Conclusions

The concentration of both tested NSAIDs changed in river water during the research year. The concentration of paracetamol ranged from 0.27 to 7.46 ng/L and clearly depends on the seasons, giving higher values in winter and spring and showing a sinusoidal trend. In turn, ketoprofen content changes in a similar concentration range from 0.65 to 8.2 ng/L; however, the changes do not correlate with the seasons.

Temperature is a particularly important parameter in biodegradation processes, which significantly affects the removal of pharmaceuticals. For paracetamol, there is a clear decrease in concentration in summer when the temperature of water is higher. For ketoprofen, a significant decrease in concentration during infiltration was observed in fall, which was relatively warm. In this season, the average concentration of ketoprofen decreased from 6.84 to 3.63 ng. It can be observed that an increase in water temperature favors the processes of removing paracetamol and ketoprofen from infiltrating water.

Paracetamol decreases gradually and steadily during the flow of infiltrating water. The annual ketoprofen concentration decreases on the way from the pond to the PP3 piezometer. Then, an increase in ketoprofen in the water taken from the well occurs especially in winter. This resulted in a very low average annual ketoprofen removal efficiency. Desorption is a phenomenon that may affect the final removal effect of NSAIDs during infiltration, which was observed in the case of ketoprofen.

Paracetamol was removed during infiltration with the annual average efficiency equal to 42%, but ketoprofen was not removed efficiently.

The characteristic chemical parameters of pharmaceuticals are helpful for predicting the ability of tested drugs to undergo biodegradation and adsorption. Taking into account the hydrophilic properties and logP criterion, paracetamol shows greater biodegradability than ketoprofen. The lower molecular weight of paracetamol also contributes to its better biodegradation compared to ketoprofen.

Taking into account the pKa parameter, paracetamol can also undergo a sorption process (to a greater extent than ketoprofen), thus increasing its removal.

Further research should focus on the analysis based on molecular biology. The results of such an analysis would allow to check the presence of microorganisms, including bacteria and fungi, responsible for the biodegradation of pharmaceuticals present in the infiltrating water. This, in turn, would allow for a more precise determination and experimentation of the conditions for optimal biodegradation of pharmaceuticals.

Author Contributions: Conceptualization, A.M.; data curation, A.M., J.J.-W. and A.S.; formal analysis, A.M., Z.D., J.J.-W., A.S. and J.Z.; funding acquisition, Z.D. and J.Z.; investigation, A.M., Z.D., J.J.-W., A.S. and J.Z.; methodology, A.M., J.J.-W. and J.Z.; project administration, Z.D. and J.Z.; resources, Z.D., J.J.-W. and J.Z.; supervision, Z.D., J.J.-W. and J.Z.; validation, Z.D., J.J.-W. and J.Z.; visualization, A.M. and A.S.; writing—original draft, A.M. and J.J.-W.; writing—review and editing, Z.D., J.J.-W., A.S. and J.Z. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research was funded by the Poznan University of Technology, grant numbers 504101/0713/SBAD/0948 and 0911/SBAD/2105.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Taylor, D. The Pharmaceutical Industry and the Future of Drug Development. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2015; pp. 1–33.
2. Kot-Wasik, A.; Dębska, J.; Wasik, A.; Namieśnik, J. Determination of nonsteroidal antiinflammatory drugs in natural waters using off-line and on-line SPE followed by LC coupled with DAD-MS. *Chromatographia* **2006**, *64*, 13–21. [\[CrossRef\]](#)
3. Santos, L.H.M.L.M.; Araújo, A.N.; Fachini, A.; Pena, A.; Delerue-Matos, C.; Montenegro, M.C.B.S.M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 45–95. [\[CrossRef\]](#)
4. Rocca, L.M.; Gentili, A.; Caretti, F.; Curini, R.; Pérez-Fernández, V. Occurrence of non-steroidal antiinflammatory drugs in surface waters of Central Italy by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2015**, *95*, 685–697. [\[CrossRef\]](#)
5. Hamman, E.; Stuyfzand, P.J.; Greskowiak, J.; Timmer, H.; Massmann, G. The fate of organic micropollutants during long-term/long-distance river bank filtration. *Sci. Total Environ.* **2016**, *545/546*, 629–640. [\[CrossRef\]](#)
6. Kovačević, S.; Radišić, M.; Laušević, M.; Dimkić, M. Occurrence and behavior of selected pharmaceutical during riverbank filtration in The Republic of Serbia. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 2075–2088. [\[CrossRef\]](#)
7. Szymonik, A.; Lach, J. Zagrożenia środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* **2012**, *15*, 249–263.
8. Kruć, R.; Dragon, K.; Górski, J. Pharmaceuticals in River and bank filtrate water in Krajkowo (Poland). *Biul. PIG* **2019**, *475*, 109–116. [\[CrossRef\]](#)
9. Caban, M.; Lis, E.; Kumirska, J.; Stepnowski, P. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS (SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. *Sci. Total Environ.* **2015**, *538*, 402–411. [\[CrossRef\]](#)
10. Zając, A.; Zembrzuska, J.; Kruszelnicka, I.; Ginter-Kramarczyk, D. Methods for removing pharmaceuticals and their metabolites from water and wastewater. *Przem. Chem.* **2015**, *94*, 76–80.
11. Fent, K. Effects of pharmaceuticals on aquatic organisms. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008; pp. 175–203.
12. Okońska, M.; Marciniak, M.; Zembrzuska, J.; Kaczmarek, M. Laboratory investigations of diclofenac migration in saturated porous media—A case study. *Geologos* **2019**, *25*, 213–223. [\[CrossRef\]](#)
13. Rizzo, L.; Fiorentino, A.; Grassi, M.; Attanasio, D.; Guida, M. Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 122–128. [\[CrossRef\]](#)
14. Soubrier, M.; Rosenbaum, D.; Tatar, Z.; Lahaye, C.; Dubost, J.-J.; Mathieu, S. Vascular effects of nonsteroidal antiinflammatory drugs. *Jt. Bone Spine* **2013**, *80*, 358–362. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Arfe, A.; Scotti, L.; Varas-Lorenzo, C.; Nicotra, F.; Zambon, A.; Kollhorst, B.; Schink, T.; Garbe, E.; Herings, R.; Straatman, H.; et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs and risk of heart failure in four European countries: Nested case-control study. *Br. Med. J.* **2016**, *354*, 4857. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
16. EU. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy; EU: Maastricht, The Netherlands, 2013.
17. Bohdziewicz, J.; Kudlek, E.; Dudziak, M. Influence of the catalyst type (TiO₂ and ZnO) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Desalination Water Treat.* **2016**, *57*, 1552–1563. [\[CrossRef\]](#)
18. Ibrahim, N.; Aziz, H.A.; Suffian, Y.M. River Bank Filtration: Study of Langat River Water and Borehole Water Quality. *Mech. Mater.* **2015**, *773–774*, 1194–1198. [\[CrossRef\]](#)
19. Nagy-Kovács, Z.; László, B.; Fleit, E.; Czihát-Mártonné, K.; Till, G.; Börnick, H.; Adomat, Y.; Grischek, T. Behavior of Organic Micropollutants during River Bank Filtration in Budapest, Hungary. *Water* **2018**, *10*, 1861. [\[CrossRef\]](#)
20. Rose, A.K.; Fabbro, L.; Kinnear, S. Cyanobacteria breakthrough: Effects of *Limnithrix redekei* contamination in an artificial bank filtration on a regional water supply. *Harmful Algae* **2018**, *76*, 1–10. [\[CrossRef\]](#)
21. Dillon, P.J.; Miller, M.; Fallowfield, H.; Hutson, J. The potential of riverbank filtration for drinking water supplies in relation to microcystin removal in brackish aquifers. *J. Hydrol.* **2002**, *266*, 209–221. [\[CrossRef\]](#)
22. 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 Water Treat.* **2020**, *199*, 241–251. [\[CrossRef\]](#)
23. Grünheide, S.; Amy, G.; Jekel, M. Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* **2005**, *39*, 3219–3228. [\[CrossRef\]](#)
24. Weiss, W.J.; Bouwer, E.J.; Aboytes, R.; LeChevallier, M.W.; O’melia, C.R.; Le, B.T.; Schwab, K.J. Riverbank filtration for control of microorganisms: Results from field monitoring. *Water Res.* **2005**, *39*, 1990–2001. [\[CrossRef\]](#)
25. Maeng, S.K.; Ameda, E.; Sharma, S.K.; Grutzmacher, G.; Amy, G.L. Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* **2010**, *44*, 4003–4014. [\[CrossRef\]](#)

26. Lasagna, M.; Deluca, D.A.; Franchino, E. Nitrates contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): The effects of groundwater and surface water interactions. *Environ. Earth Sci.* **2016**, *75*, 240. [[CrossRef](#)]
27. Zając, A. Skuteczność Usuwania Wybranych Niesteroidowych Leków Przeciwwzapalnych ze Ścieków Metodą Osadu Czynnego. Ph.D. Thesis, Poznan University of Technology, Poznan, Poland, 2017; pp. 1–189.
28. Jeż-Walkowiak, J.; Dymaczewski, Z. Effectiveness of oxidative filter materials for manganese removal from groundwater. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* **2012**, *61*, 364–371. [[CrossRef](#)]
29. Dymaczewski, Z.; Falkowska, J.; Frackowiak, A.; Jeż-Walkowiak, J.; Nawrot, J.; Dudek, L.; Topór, T. The impact of microstructure of filtration materials on its auto-activation for manganese removal from groundwater. *Minerals* **2020**, *10*, 502. [[CrossRef](#)]
30. Wandzik, I. *Materiały Pomocnicze do Przedmiotu “Związki Biologicznie Aktywne” dla Studentów Specjalności Chemia Bioorganiczna*; Silesian University of Technology Publishing House: Gliwice, Poland, 2013.
31. Lin, A.Y.; Lin, C.A.; Tung, H.H.; Chary, N.S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propanololacebutolol in lab-scale aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 242–250. [[CrossRef](#)]
32. Guzik, U.; Hupert-Kocurek, K.; Mazur, A.; Wojcieszynska, D. Biotransformacja wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w środowisku. *Bromatol. Chem. Toksykol.* **2013**, *1*, 105–112.
33. Domagała, M.; Wanot, B. Zanieczyszczenie wody hormonami i innymi farmaceutykami oraz ich degradacja. *Technol. Wod.* **2019**, *4*, 30–34.
34. Reza, P.; Balcerzak, W. Occurrence of antibiotics in the environment. *Tech. Trans.* **2016**, *1-Ś*, 133–143.

Aleksandra Makała

Poznań dn. 04.04.2026

(imię i nazwisko doktoranta)

(miejsce i data)

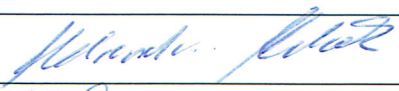
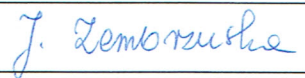
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during treatment of surface water

Energies -2021, 14(24), 8406_1-12

DOI: 10.3390/en14248406

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	50%	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Agnieszka Strykowska	10 %	
Joanna Zembrzuska	20 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat stanu przedmiotu badań, wykonanie analiz i pomiarów, zebranie i interpretacja wyników badań, korekta i sformułowanie tekstu.

Aleksandra Makała

(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 09 04. 2026r.

(miejsce i data)

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during treatment of surface water

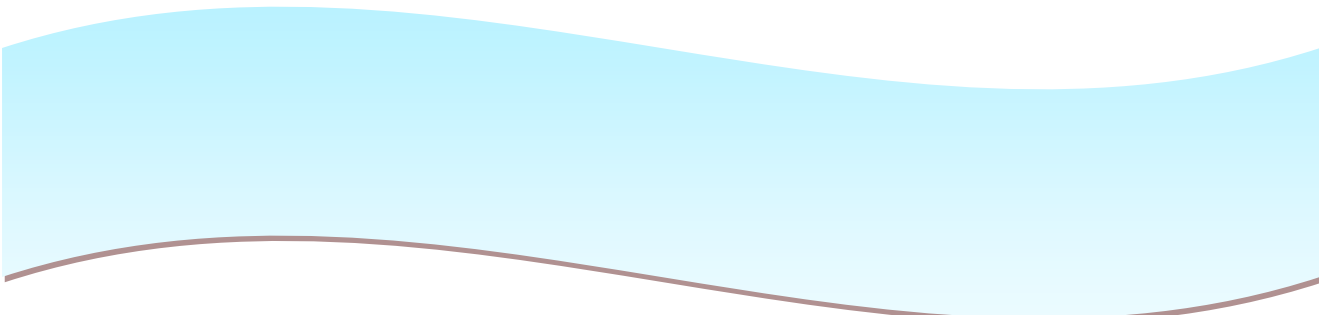
Energies -2021, 14(24), 8406_1-12

DOI: 10.3390/en14248406

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	50%	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Agnieszka Strykowska	10 %	Agnieszka Strykowska
Joanna Zembrzuska	20 %	Kompecka

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat stanu przedmiotu badań, wykonanie analiz i pomiarów, zebranie i interpretacja wyników badań, korekta i sformułowanie tekstu.



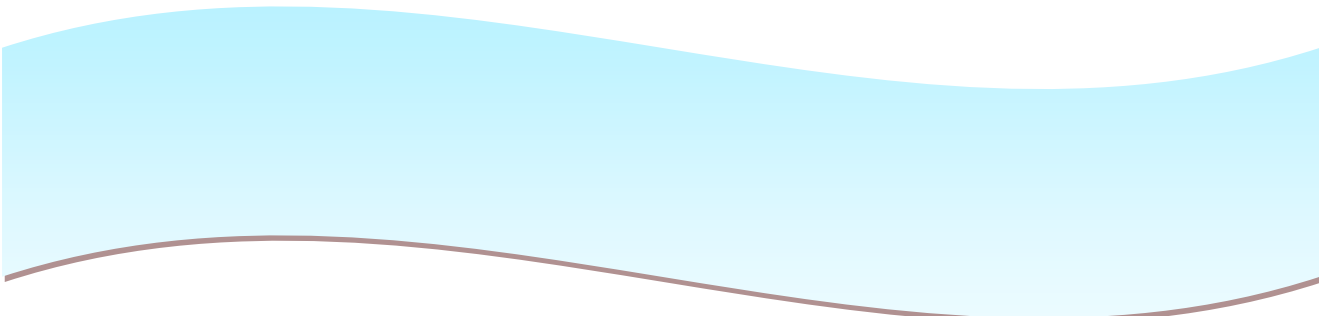
Załącznik A5

Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta





Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake

Joanna Jeż-Walkowiak*, Aleksandra Makala, Beata Mądrecka-Witkowska,
Michał Michałkiewicz, Natalia Kolwicz

Poznan University of Technology, Institute of Environmental Engineering and Building Installations,
Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland, emails: joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl (J. Jeż-Walkowiak),
aleksandra.makala@doctorate.put.poznan.pl (A. Makala), beata.madrecka@put.poznan.pl (B. Mądrecka-Witkowska),
michal.michalkiewicz@put.poznan.pl (M. Michałkiewicz), natalia.kolwicz@put.poznan.pl (N. Kolwicz)

Received 12 December 2020; Accepted 21 March 2021

ABSTRACT

The goal of the research was to determine the effects of artificial infiltration as an initial water treatment process at the river water intake. The effects were determined with respect to removal of chemical admixtures as well as lowering microbiological parameters. The impact of the seasons and operating conditions of the intake on the achievement of stabilized infiltration effects was investigated. The research was carried out on a water intake for a town with a population of 500,000 in Central Poland. The field research installation was used for the tests. The metering wells (piezometers) were drilled along the water flow path from the pond to the collecting well. The effects of infiltration were assessed in terms of the changes of the physical, chemical and microbiological parameters of infiltration water, compared to river water. The test results confirmed that the infiltration process improves the physicochemical and microbiological parameters of water. The water after the infiltration process exhibits similar characteristics to groundwater. The infiltration effects are affected by the phase of the pond operation cycle. This was visible in the case of organic compounds, the removal of which were the lowest at the beginning of pond operating cycle.

Keywords: Surface water treatment; Infiltration process; Filtration; Adsorption; Biodegradation; Bacteria; Chlorophyll-a; Organics

1. Introduction

An increase of water deficiency and pollution can be observed at a global scale. Groundwater is the most valuable source for the production of drinking water. In order to increase the groundwater resources, which may be depleted, the surface water infiltration process is carried out on the intakes. Infiltration is based on forcing the flow of the surface water into the ground as a result of the intake of the water feeding the aquifer through deep wells. Artificial groundwater replenishment is justified and effective in the areas with favourable geological and hydraulic conditions [1–3].

The surface water which feeds the infiltration intakes contains the inorganic and organic compounds of natural origin in suspended and soluble forms. In most cases, the surface water in rivers is contaminated with sewage, chemicals, drugs, hormones, bacteria, viruses, fertilizers, plant protection agents and their breakdown products [4,5]. Artificial infiltration of surface waters improves numerous physicochemical and microbiological parameters of water [6–10]. The improvement of the water quality in the infiltration process occurs as a result of the filtration, sedimentation, adsorption, biodegradation, and ion exchange processes [2,11]. The infiltration process changes the quality

* Corresponding author.

of surface water to that of groundwater with an elevated concentration of iron and manganese [2,3].

The infiltration process is commonly used in every region of the world. The effect of initial pretreatment at the intake mainly is influenced by the raw water quality. The infiltration intakes are supplied by the lake waters for example in Finland, [12,13] and by river waters for example in Germany (Zurich, Dusseldorf and Berlin) [2], Poland (Warszawa, Legnica, Poznań, Bydgoszcz), Brazil [14], India and USA [15].

It is important to situate the infiltration intake in favorable hydrogeological conditions [2]. The ground should be permeable to an appropriate degree and create the opportunity for effective filtration.

The other factor which influences the infiltration water quality is the balance of raw groundwater and surface water supplying the intake. The balance depends on the location of the intake and the aquifer. The retention time of water in the ground is a very important factor which affects the pre-treatment efficiency.

The operation conditions and design approaches depend on the water authority. In European infiltration intakes, the ground retention time lasts from weeks to even months giving the opportunity to eliminate the dissolved organic carbon, while in the USA the retention is usually much shorter and effects are focused on the removal of pathogens [2].

The efficiencies in the order of several dozen percent contribute to measurable benefits in terms of the treatment costs of water treatment stations. A well designed infiltration intake situated at an appropriate hydrological site may provide high quality water that needs much simpler treatment [16].

For the efficiency of the treatment system, it is important that the effects of infiltration carried out on the intake are kept at a stable level in order to maintain the required treatment effects on the water treatment plant. The effect of the infiltration might be affected by several operational conditions such as sudden deterioration of the supply water quality, increased water demand and the operating phase of infiltration ponds.

The operation of infiltration ponds consists of four stages:

- the initial stage of pond operation (after periodic cleaning of the ponds), which includes a gradual improvement of the infiltration water quality,

- the stage of operation with constant treatment efficiency,
- the final stage of operation, in which the infiltration efficiency decreases,
- the stage of cleaning the bottom of the pond.

It is important to estimate the impact of operation conditions for the certain infiltration intake to evaluate the risk of lowering the elimination efficiency of organics and microbial. The efficiency of the infiltration process decreases over time, because detritus, organic and inorganic matter accumulate at the bottom of the infiltration ponds. When the filtration rate is too low, the upper filtration layer must be removed. The process of cleaning the bottom of the infiltration pond determines the pond operation cycle analogously to the cycle of the rapid filters.

The total organic carbon (TOC) parameter is used in many studies to evaluate the efficiency of organics removal in infiltration process. The average efficiency of reducing the TOC value achieved in the infiltration process reaches values up to 70% [12–16]. The effectiveness of reducing TOC in the infiltration process on selected infiltration intakes in the world is presented in Table 1. The values in the table show that the infiltration intakes are characterized by a significant removal efficiency of organic compounds. The efficiencies in the order of several dozen percent contribute to measurable benefits for the treatment costs of water treatment stations.

The study presents the results of water testing from two operation periods of the test pond: immediately before cleaning the bottom of the pond from accumulated sediments (stage I of research) and after cleaning it from bottom sediments (stage II of research). The long stage II period allowed elucidating the effects of infiltration and to determine the variability of infiltration water quality depending on the pond exploitation period, seasons and intake efficiency.

The purpose of the research was to determine the effects of artificial infiltration performed at the river water intake as well as to evaluate the factors affecting this performance, such as raw water quality changes during the year and stage of infiltration pond operation. The effects were determined with respect to removal of chemical admixtures as well as lowering microbiological parameters.

The experiment was designed in accordance with the research methodology of the infiltration process [7] in

Table 1
TOC removal effectiveness at selected infiltration intakes

Infiltration intake, location	Raw water TOC, (mg/L)	Average TOC removal efficiency, (%)	Literature
Hietasalo, Finland	12.1	20	[12]
Lake Vihnusjärvi, Finland	10	55	[13]
Vesijärvi	4.8	29	[13]
Louisville, USA	–	60	[17]
Krajkowo–Mosina, Poland (vertical and horizontal wells)	14.25	22.5–25.7	[7]
USA	–	35–67	[15,18]
Lagoa do Peri, Santa Catarina, Brazil	6.0	28	[14]

order to determine changes in the quality parameters of the infiltrating water during its flow through the ground.

2. Material and methods

2.1. Study area, research installation and measuring points

The research was carried out on a water intake for a town with a population of 500,000 in Central Poland. The infiltration intake is supplied by Warta River at the 247–251 km of the river course. Warta is the third longest river in Poland, the second fully within its borders; and the main, right tributary of the Oder River. Warta Dolna (68.2 km, from Santok to the mouth of the Oder) is an element of the International Waterway E70, established in 1996 in the AGN (European Agreement on Main Inland Waterways of International Importance).

From the hydrogeological point of view, Debina intake is located within quaternary uncovered groundwater reservoir. It covers part of the floodplain terrace of the left-bank Warta River valley. The ground of the reservoir is made of Upper Miocene clays. The quaternary aquifer consists of two age series – the younger from Holocene and the older from Pleistocene. In total, they do not exceed 20 m in thickness. Holocene sediments reach 4–8 m deep on average. They are strongly diversified. They are dominated by fine-grained and dusty sands, but intercalations of silt, peat and alluvion can also be countered. Holocene sediments are the base of infiltration ponds. Pleistocene sediments occur in the bottom part of the reservoir and are more homogeneous. They consist of medium-grained and coarse-grained sands with an admixture of gravel or only gravel with pebbles. Finer deposits are rarely observed. The most favourable infiltration conditions are in the south of the reservoir in the region of Luboń – a bed in sands of considerable thickness. Less favourable conditions occur along the Starołęcka edge – left-bank infiltration limited by tertiary clays. The worst infiltration conditions occur along the III siphon wells – large amount of organic sediments.

The balance of raw water directed from Debina intake to the water treatment system is as follows: artificial infiltration – approx. 70%, riverbank infiltration – approx. 20%, groundwater – 10% [19].

The river water is taken from the bay current intake and pumped to infiltration ponds without pre-treatment. Infiltration water is taken up by a system of siphon wells located 60–90 m from the edge of the infiltration ponds. The infiltration water is then treated at the water treatment plant through the aeration, rapid filtration and disinfection processes.

The experimental installation is located on the way between the bank of the infiltration pond (one of 27 operated ponds at the intake) and one of the intake wells included in the water collecting system – lewar II. The lewar II collects water from 92 wells with average capacity of 1,200 m³/h.

The retention time of water in the ground of field experimental installation was determined on the basis of temperature measurements in the pond, piezometers and collecting wells. The retention time of water during infiltration corresponds to the travel time of a wave of water of the same temperature [1]. The retention time for the

field installation is equal to 70 d. The retention time for the entire intake is approx. 4–8 weeks [20].

Water-bearing formations in the infiltration intake are characterized by very good permeability. The ground is an excellent filter bed for acquiring groundwater from natural and artificial water from infiltration ponds. The temperature of the water, which ranges from 0.5°C to 24°C, affects the filtration speed. The coefficients of filtration and hydraulic conductivity of the aquifer may vary. The maximum filtration rate is 18.32 m³/h and the minimum is 3.2 m³/h.

An on-site research installation which consisted of 3 piezometers drilled along the water flow path from the pond to one of the siphon wells was built (Fig. 1). The line drawn by piezometers is perpendicular to the edge of the pond and the line of siphon wells. The metering wells (piezometers) are 5.5, 7.5 and 9.5 m deep and have diameter of 10 cm. The collecting well is 15.50 m deep. The infiltration pond is 600 m long and approximately 20 m wide at the bottom. The water flow at the intake and in the research installation together with measuring points is presented in Fig. 1. The cross-section of the infiltration path is presented in Fig. 2. The conducted geological research shows that in the subsurface layer of the ground up to a depth of approx. 2.5 m below the ground level there are fine sands. Below there are non-composites, including medium-grained and coarse-grained sands with an admixture of gravel. In the lowest tested cross-section, 8 m below the ground level the presence of gravel with pebbles was found.

The measuring points for water testing included: the Warta River (R), beginning of the pond (PB), middle of the pond (PM), end of the pond (PE), piezometers (PP-1, PP-2, PP-3) and the infiltration well (W). The distance of the measuring points from the edge of the infiltration pond is given in Table 2.

2.2. Stages and scope of the research

The studies were conducted from the 17th of January 2018 to the 23rd of September 2019. The experiments were divided into two stages: initial and main research. The initial tests were conducted from January 2018 to July 2018. They included the analysis of the water collected from five measuring stations: from the Warta River (R), from three infiltration pond positions (beginning of the pond – PB,

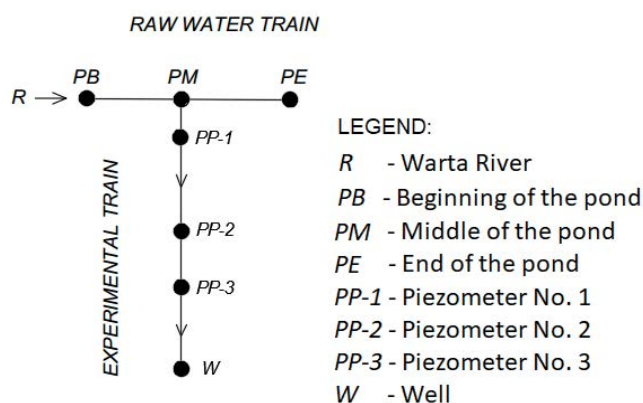


Fig. 1. Water flow scheme on the intake with measuring points.

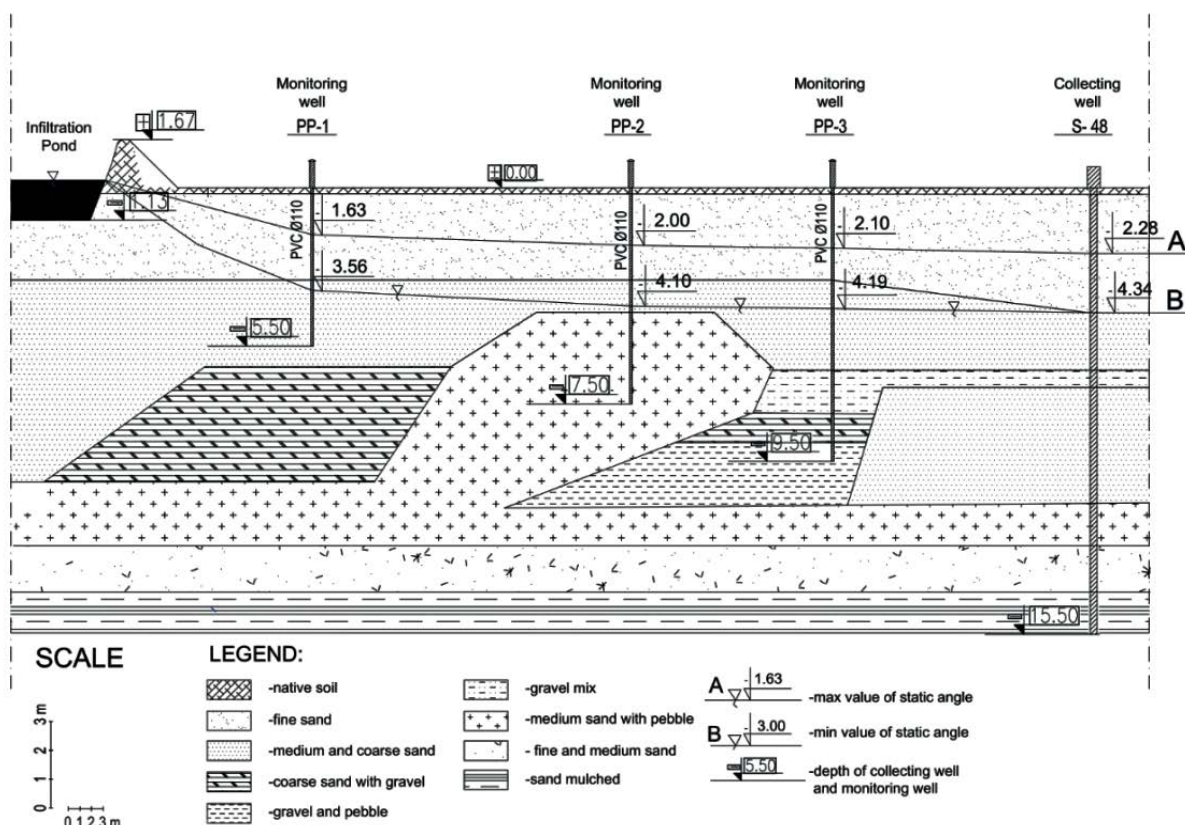


Fig. 2. Cross-section of the infiltration path (Cierniak et al. [1]).

Table 2
Distance of measuring points from the bank of the infiltration pond

Sampling points	Distance from pond's bank, (m)
PP-1	18.00
PP-2	45.50
PP-3	62.90
Well – W	85.90

middle of the pond – PM, end of the pond– PE) and wells (W station). Initial examinations were carried out during the final period of the pond work cycle before the cleaning process in July 2018. Six research series were carried out during the preliminary period. The samples were collected by every month.

The experiments during the second stage were extended in relation to the preliminary tests by the analyses of the water collected from the piezometers located on the path of infiltration water flow from the pond through the ground to the well (measuring stations PP-1, PP-2, PP-3). The second stage began with a new cycle of the pond operation after its cyclic cleaning. Thirteen research series were carried out during the second main period of research from October 2018 to September 2019. The samples were collected every month. In the second stage, the water analyses were performed for all 8 measuring points.

The effects of artificial infiltration were assessed in terms of the changes of river and infiltration water quality parameters, such as: turbidity, colour, total suspension, nitrogen and phosphorus, iron, organic compounds measured as TOC, chemical oxygen demand (COD-Mn), microbiological parameters (abundance of coliform, *Escherichia coli*, enterococci, mesophilic and psychophilic bacteria) and Chlorophyll-a.

2.3. Sampling methods

The sampling of water for the bacteriological tests from the Warta River and infiltration ponds was carried out from the subsurface layer (approx. 30–50 cm under the water surface).

The infiltration ponds are shallow and their depth is equal to approx. 1.2–1.5 m. In order to avoid cloudiness of the water by moving the bottom sediment by the bathometer and at the same time not to collect water from the surface, samples were collected from the subsurface layer, from a depth of approx. 30–80 cm. Samples taken from several depths of such a layer would not represent the variability of the parameters tested. Therefore, 5 L water samples were collected in order to average the water quality. In case of the river, water samples were taken from a similar depth, as there are pump inlets there, forcing the water to the infiltration ponds.

The water collection from piezometers and from the well was carried out by means of a pump and a hose (sterile).

Collection of water from PP-1, PP-2 and PP-3 for analysis was carried out after pumping out two volumes of water from the piezometer.

2.4. Field analyses

The retention time of infiltrated water in the ground was evaluated by temperature measurements. The temperature of water was measured in the infiltration pond, in piezometers and in collecting well about two meters below the water level, every 2–4 weeks.

2.5. Laboratory analyses

The physicochemical analyses of pH-value, temperature, conductivity, dissolved oxygen, COD-KMnO₄, nitrogen (ammonium, nitrate, nitrite), phosphorus (total, orthophosphate), iron, colour and turbidity, total suspended solids (TSS) were carried out according to Standard Methods [21]. The TOC analyses were carried out using the Multi N/C[®] 3100, Analytik Jena, Germany. Total suspended solids were determined after filtration through Whatman GF/F glass fibre filters and desiccation at 105°C. Chlorophyll-a was determined spectrophotometrically after filtration through Whatman GF/F glass fibre filters and extraction in 90% acetone. The calculation of its concentration was carried out using Lorenzen's formula [22].

The microbiological sanitary analysis of water included the determination of the total number of mesophilic bacteria in a 1 mL water sample (culture at 36°C ± 2°C for 48 h), psychrophilic bacteria in a 1 mL water sample (culture at 20°C ± 2°C for 72 h), coliform bacteria in a 100 mL water sample (culture at 36°C ± 2°C for 24–48 h), *Escherichia coli* in a 100 mL water sample (culture at 44°C for 24–48 h) and faecal enterococci (*Enterococcus*) in a 100 mL water sample (culture at 36°C ± 2°C for 24–48 h). The mesophilic and psychrophilic bacteria were studied by means of pour plate technique using nutrient agar, the coliform and *Escherichia coli* bacteria by means of membrane filtration using Endo FM Agar, while faecal enterococci were determined based on membrane filtration and Slanetz and Bartley Medium *Enterococcus* Agar [23–25]. Due to the different degree of microbial water contamination, dilutions of water samples were used during the tests, and the final result was calculated in the case of mesophilic and psychrophilic bacteria as CFU/1 mL (CFU – colony forming unit), while in case other microbiological parameters, CFU/100 mL was used.

TSS and Chlorophyll-a in the groundwater samples at the initial stage of the tests were close to zero therefore, at a further stage of research, the analysis of these parameters were limited to the surface water samples only.

All field and laboratory analyses were performed in triplicates.

3. Results

3.1. Preliminary research

Selected results of physicochemical analyses of water from the Warta River and the infiltration pond from the first stage of research are summarized in Table 3.

In the winter period of preliminary tests, the measured parameters (COD, ammonia, nitrites, nitrates, turbidity, colour, total phosphorus, orthophosphates and TSS) were relatively stable in river water (R), at the beginning (PB) and at the end (PE) of the pond. COD, turbidity, colour and orthophosphates in the R-PB-PE flow path fluctuated during the summer because biodegradation processes and better sedimentation occur at higher temperatures.

In the initial period of research, from January to June 2018, variable values of Chlorophyll-a and TSS were measured at measuring points. In winter, the Chlorophyll-a values were very low – below 7 µg/L, while in the spring, along with the development of phytoplankton organisms, they began to increase. In the Warta River in April and June its concentration was high and reached >50 µg/L. High values of this parameter indicated the eutrophication of the Warta River according to the criteria proposed by Dodds et al. [26] and sampling points located in the pond based on the Carlson's Trophic State Index for Chlorophyll-a – TSI(CHL) (mean values >50) [27,28].

During preliminary tests, the water samples for microbiological determinations were collected in the Warta River (R) as well as at the beginning (PB) and at the end (PE) of the infiltration pond. The total number of mesophilic and psychrophilic bacteria in a 1 mL water sample as well as coliform, *Escherichia coli* and enterococci bacteria in a 100 mL water sample were analysed. The test results are summarized in Table 4.

During the complete research period, significant fluctuations in the number of all microorganisms were noted. In all water samples, a higher number of the psychrophilic compared to the mesophilic bacteria was usually noted, while the presence of coliforms, *Escherichia coli* and enterococci indicated faecal water contamination.

3.2. Second stage of research

On the basis of the measurement of the temperature changes at measuring points in the period from October 2018 to July 2019, the residence time of water in the ground was determined at 70 d [1]. The water quality parameters of 8 measuring points, including river, beginning, middle and end of the pond as well as metering wells are presented in the following charts. In the infiltration process, the amount of easily oxidizable organic compounds is reduced, which is measured by the reduction of COD-Mn. The COD-Mn of water during infiltration decreased from 6.3–12.84 mg O₂/L (river) to 4.10–5.86 mg O₂/L (well). The average COD-Mn values calculated for individual seasons were presented in Fig. 3. The change of the TOC value in river water, in the pond and along the infiltration route to the tested well was presented in Fig. 4. The concentrations of TOC was much higher in the Warta River (3.55–10.06 mg C/L) than in the well (0.00–4.92 mg C/L).

The following figures show the change of colour (Fig. 5) and turbidity (Fig. 6) in raw and infiltrating water.

The colour of the water (Fig. 5) decreased in the flow path from the river to the well to the value 8–16 mg Pt/L.

The infiltration results in a high removal of turbidity (Fig. 6). The lowest turbidity values of 0.09–0.34 NTU were recorded in the PP-3 piezometer. The total iron concentration

Table 3

Values of selected physicochemical parameters of water in the Warta River (R) as well as at the beginning (PB) and the end (PE) of the infiltration pond during the initial study period

Station	Date						Average ± standard deviation
	17.1.18	8.2.18	28.3.18	24.5.18	25.6.18	9.7.18	
Turbidity (NTU)							
R	15	2	2	6	15	10	8.3 ± 6.0
PB	ns	2	2	10	9	ns	5.8 ± 4.3
PE	16	2	2	2	90	ns	22.4 ± 38.3
Colour (mg Pt/L)							
R	40	35	40	50	40	40	40.8 ± 4.9
PB	ns	35	40	50	40	ns	41.3 ± 6.3
PE	45	30	45	35	40	ns	39.0 ± 6.5
Chemical oxygen demand (COD-Mn) (mg O ₂ /L)							
R	7.8	4.6	8.9	11.9	10.5	ns	8.7 ± 2.8
PB	ns	4.4	9.4	10.3	10.2	ns	8.6 ± 2.8
PE	8.1	4.7	9.7	7.9	8.5	ns	7.8 ± 1.9
Ammonium nitrogen (mg NH ₄ /L)							
R	0.48	0.46	0.38	0.31	0.00	0.00	0.27 ± 0.2
PB	ns	0.49	0.40	0.36	0.00	ns	0.31 ± 0.2
PE	0.02	0.44	0.39	0.31	0.00	ns	0.23 ± 0.2
Nitrites (mg NO ₂ /L)							
R	0.18	0.13	0.16	0.23	0.07	0.05	0.14 ± 0.07
PB	ns	0.13	0.17	0.12	0.07	ns	0.12 ± 0.04
PE	0.13	0.12	0.18	0.36	0.11	ns	0.18 ± 0.10
Nitrates (mg NO ₃ /L)							
R	0.05	0.03	0.03	0.06	0.04	0.05	0.04 ± 0.01
PB	ns	0.07	0.01	0.04	0.04	ns	0.04 ± 0.02
PE	0.08	0.06	0.02	0.03	0.05	ns	0.05 ± 0.02
Orthophosphates (mg P/L)							
R	0.0130	0.0053	0.0102	0.0253	0.0088	0.0203	0.0138 ± 0.008
PB	ns	0.0048	0.0124	0.0182	0.0062	ns	0.0104 ± 0.006
PE	0.0160	0.0037	0.0120	0.0106	0.0044	ns	0.0093 ± 0.005
Organic phosphorus (mg P/L)							
R	0.0730	0.0267	0.0818	0.6947	0.0462	0.0827	0.1675 ± 0.259
PB	ns	0.0282	0.0456	0.0708	0.0468	ns	0.0479 ± 0.018
PE	0.0420	0.0223	0.0770	0.7294	0.0866	ns	0.1915 ± 0.302
Total phosphorus (mg P/L)							
R	0.0860	0.0320	0.0920	0.7200	0.0550	0.1030	0.1813 ± 0.265
PB	ns	0.0330	0.0580	0.0890	0.0530	ns	0.0583 ± 0.023
PE	0.0580	0.0260	0.0890	0.7400	0.0910	ns	0.2008 ± 0.303
TSS (mg/L)							
R	4.9	3.2	6.6	25.8	12.4	29.4	13.7 ± 11.2
PB	ns	4.4	7.0	25.6	14.6	17.4	13.8 ± 8.5
PE	5.6	2.2	6.9	17.0	2.4	40.8	12.5 ± 14.9
Chlorophyll-a (µg/L)							
R	2.49	2.25	20.58	53.51	26.20	69.28	29.05 ± 27.3
PB	ns	3.61	15.72	55.38	17.59	46.19	27.70 ± 22.0
PE	4.74	6.42	44.91	23.95	4.12	78.69	27.14 ± 29.8

ns – not studied

Table 4

Results of preliminary microbiological tests of water in the Warta River (R), at the beginning (PB) and end (PE) of the infiltration pond

Station	Date								
	17.1.18	8.2.18	28.3.18	24.5.18	25.6.18	9.7.18	Min.	Max.	Average ± SD
Mesophilic bacteria (CFU/1 mL)									
R	650	2,600	480	1,770	13,200	1,650	480	13,200	3,392 ± 4,868
PB	ns	1,500	750	8,500	2,850	11,600	750	11,600	5,040 ± 4,763
PE	440	300	170	775	1,260	1,500	170	1,500	741 ± 540
Psychrophilic bacteria (CFU/1 mL)									
R	4,700	6,100	6,600	4,300	15,100	13,200	4,300	15,100	8,333 ± 4,625
PB	ns	6,400	5,100	11,500	4,400	11,400	4,400	11,400	7,760 ± 3,444
PE	4,500	5,200	1,350	450	2,400	2,050	450	5,200	2,658 ± 1,837
Coliform (CFU/100 mL)									
R	2,020	3,400	3,500	5,000	57,500	ns	2,020	57,500	14,284 ± 24,181
PB	ns	3,500	1,875	5,250	43,200	ns	1,875	43,200	13,456 ± 19,877
PE	800	152	2,125	1,200	14,400	ns	152	14,400	3,735 ± 6,004
Escherichia coli (CFU/100 mL)									
R	360	240	1,750	85	22,000	ns	85	22,000	4,887 ± 9,590
PB	ns	84	150	80	18,000	ns	80	18,000	4,579 ± 8,948
PE	34	5	175	6	6,200	ns	5	6,200	1,284 ± 2,749
Enterococci (CFU/100 mL)									
R	200	280	590	100	440	ns	100	590	322 ± 195
PB	ns	120	190	140	420	ns	120	420	218 ± 138
PE	75	28	12	4	280	ns	4	280	80 ± 115

ns – not studied

in the water collected from all measuring points is presented in Fig. 7. The iron present in surface water is removed in the ground up to the last PP-3 piezometer. Iron is washed out of the deep soil near the well.

The following charts show the changes in the concentration of various forms of nitrogen (Fig. 8) and phosphorus (Fig. 9) in raw and infiltrating water.

The highest concentrations of ammonium nitrogen occurred in winter and spring (up to 0.95 mg NH_4/L), in turn, the lowest – in autumn (0.11 mg NH_4/L). Higher concentrations of nitrates (NO_3) occurred in spring and summer (up to 1.66 mg NO_3/L), whereas they were very low in autumn and winter at a level of 0.01–0.03 mg NO_3/L . The highest nitrite nitrogen concentrations occurred in winter and spring (up to 0.54 mg NO_2/L), while the lowest were determined in summer (0.01–0.23 mg NO_2/L).

The average total phosphorus remained in the range of 0.02–0.39 mg P/L. As the infiltration proceeded, the concentration of orthophosphates increased, while the concentration of total phosphorus fluctuated slightly. The concentration of TSS in the second stage of the study usually was the lowest at the end of the pond (Fig. 10).

From October to February, low Chlorophyll-a values (usually <10 $\mu\text{g}/\text{L}$) were observed in the river and in the pond (Fig. 11). In turn, from March to September there was a continuous increase in Chlorophyll-a concentration

in the Warta River. The values exceeding 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ recorded in spring and summer indicated the eutrophication of the Warta River waters according to the criteria proposed by Dodds et al. [26]. In turn, mean year TSI(Chl) (trophic state index) calculated for the pond indicated its eutrophication in the measuring station – PB (TSI(Chl) > 50) and mesotrophy in other stations (TSI(Chl)) – the obtained values were between 40 and 50 [27,28]. This indicated a reduction of water trophy with the flow of water along the pond. At the PM and PE stations, much lower Chlorophyll-a values in comparison to the PB station were usually measured. The sample collected in early July was an exception, in the case of which the Chlorophyll-a concentration was very low in the pond at each site. During this time, intensive zooplankton development was observed in the pond – mainly of *Cladocera*, which are consumers of phytoplankton organisms.

The microbiological analysis of water included the same determinations that were carried out during the initial tests. The obtained results regarding mesophilic and psychrophilic bacteria, coliforms, *Escherichia coli* and enterococci were summarized in Figs. 12–16.

The abundance of mesophilic bacteria in the Warta River and in the pond (Fig. 12) fluctuated significantly and ranged from 20 (14.05. PM) to 37,800 (15.01. PB) CFU/1 mL. More often, higher numbers were found in the river water

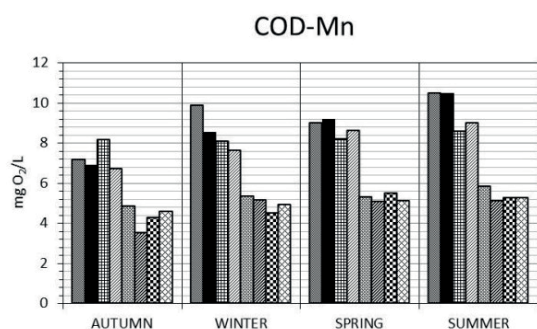


Fig. 3. COD-Mn in water at the infiltration intake.

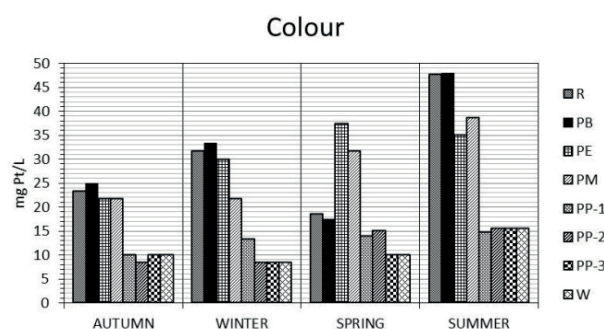


Fig. 5. Colour in water at the infiltration intake.

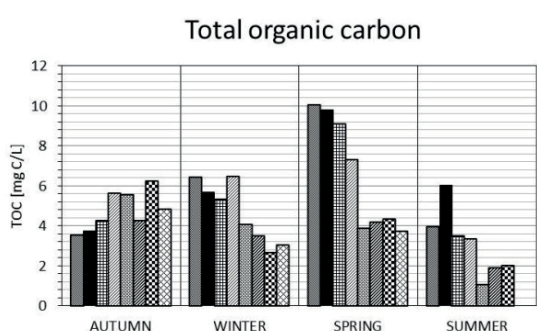


Fig. 4. TOC in water at the infiltration intake.

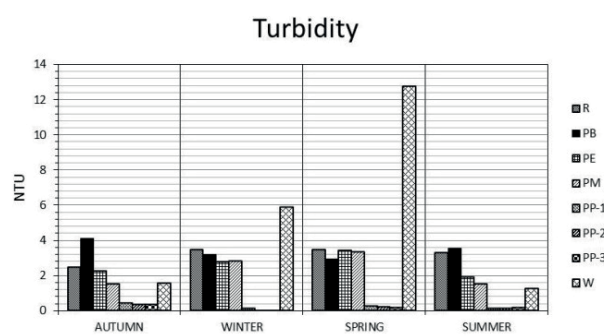


Fig. 6. Turbidity in water at the infiltration intake.

(R) or at the beginning of the pond (PB), while the lowest values were measured at the end of the pond (PE) or in the middle (PM). A similar relationship concerned the psychrophilic bacteria (Fig. 13); however, their numbers were usually higher compared to the mesophilic bacteria. Coliform bacteria, *Escherichia coli* and enterococci (Figs. 14–16), which indicate the faecal contamination of water, were also more commonly found in the river water (R) or at the beginning of the pond (PB). Their numbers also fluctuated significantly during the individual research periods.

The average values and standard deviations for chemical and microbiological water quality parameters are presented in Tables 5 and 6.

4. Discussion

The use of infiltration ponds at the water intake allows the retention of surface water in the event of a sudden deterioration in the quality of feed water or an ecological disaster. The infiltration intake provides retention for a period of approx. a month in the event of the need to stop the flow of river water to infiltration ponds, for example, in the event of an ecological disaster [19,20]. The residence time of water in the infiltration ponds can result in the stabilizing and averaging of water quality parameters in relation to the usually high variability of the surface water quality parameters [29]. High variability of surface water may occur, for example, after intense atmospheric precipitation, and include an increase of nitrogen, phosphorus and suspension concentrations due to the surface runoff from agricultural areas [9,10,30]. Long-term observations

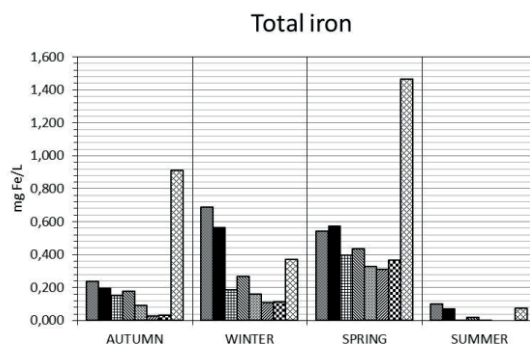


Fig. 7. Total iron in water at the infiltration intake.

of water quality at the intake confirm the averaging effect of the ponds [20]. Such averaging of physicochemical parameters was not observed during our research.

However, a change in the physicochemical parameters of water were observed during its retention in the pond and flow from the beginning of the pond to its end in both the initial and the second research period. During the winter period of the initial study (January–March), low air and water temperatures resulted in the termination of the biodegradation processes and the development of microorganisms in the pond [2,31,32]. Similarly, the rate of biodegradation processes in spring were very low.

The second stage of research began after the bottom sediments were removed from the ponds. During this period, the hydraulic load of the pond is lower and filtration is

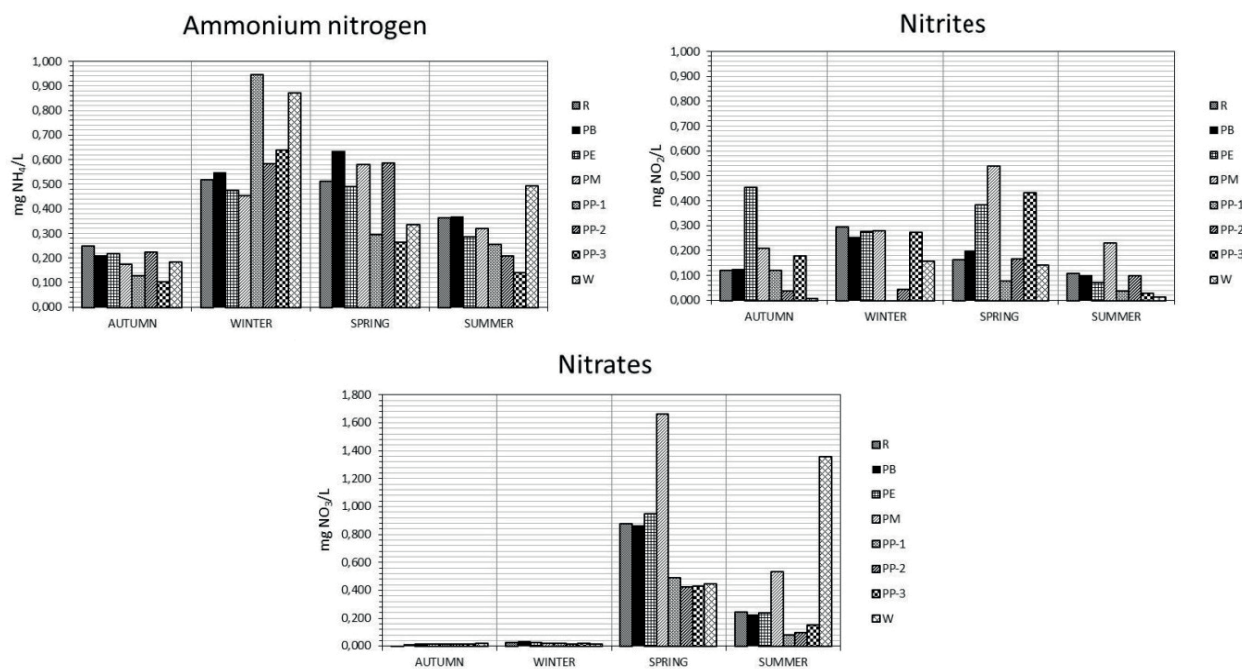


Fig. 8. Nitrogen in water at the infiltration intake.

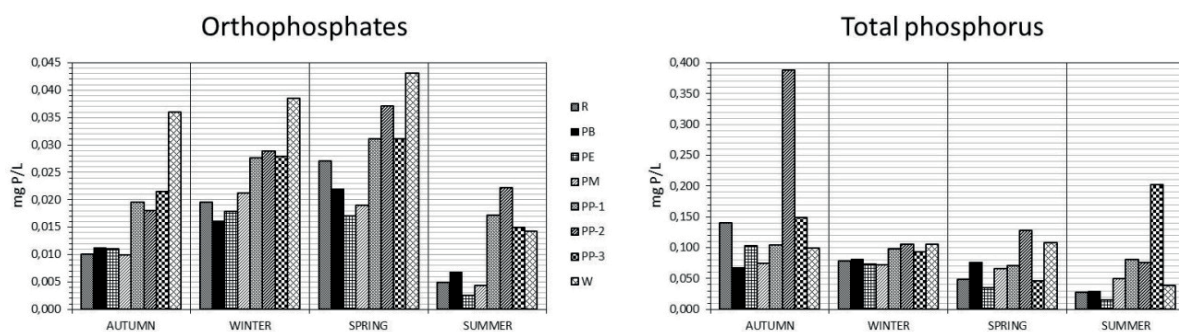


Fig. 9. Phosphorus in water at the infiltration intake.

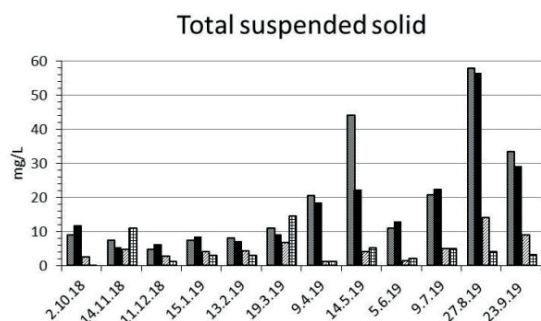


Fig. 10. Total suspended solids in water at the infiltration intake.

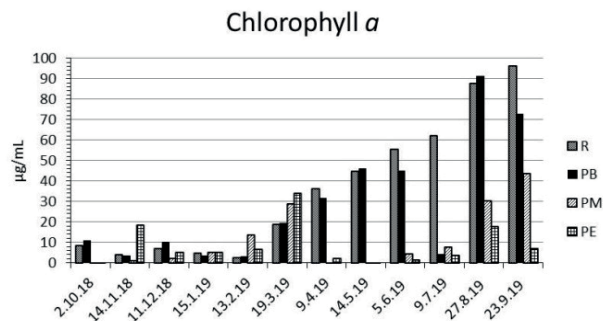


Fig. 11. Chlorophyll-a in water at the infiltration intake.

carried out at a higher rate, until the sediment layer semi mineral-biological filter membrane is formed at the bottom. Most of the heterogeneous contaminants carried in river water are retained in the sediment layer [20]. The

quality of the infiltrating water is also changed as a result of adsorption and filtration in the bottom layer of the filtration membrane [2,20,29,33]. The aeration zone under the bottom of the pond also plays an important role in water

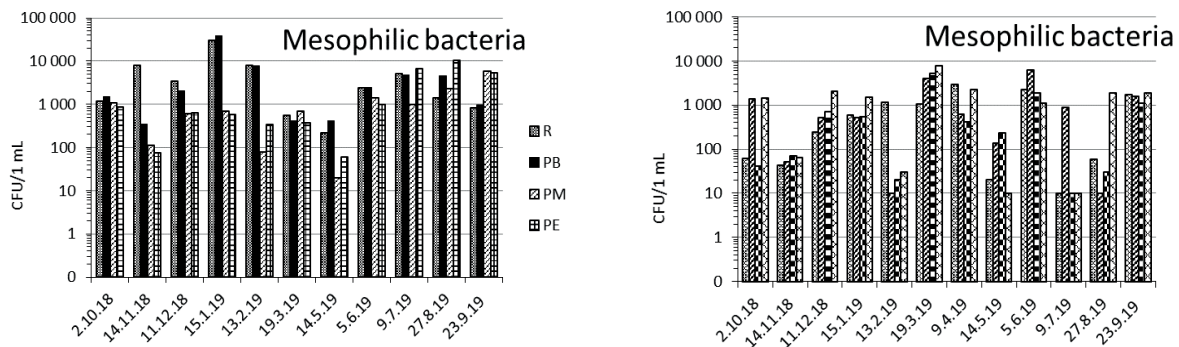


Fig. 12. Mesophilic bacteria (CFU/1 mL) in water at the infiltration intake.

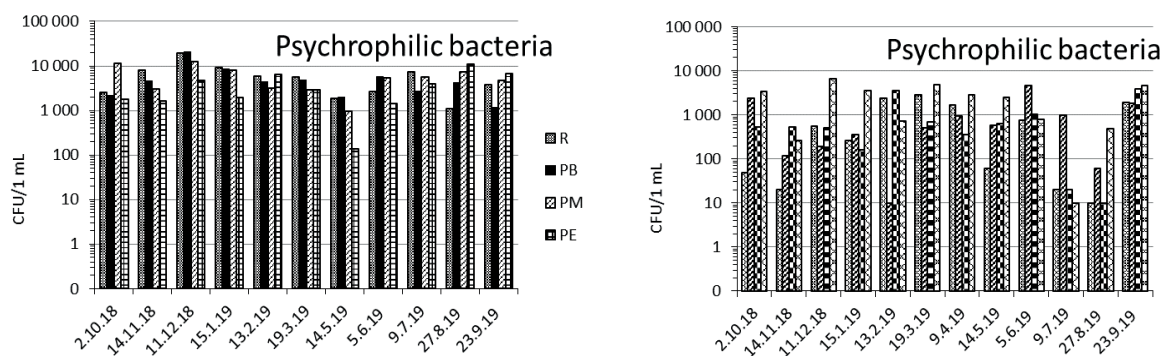


Fig. 13. Psychrophilic bacteria (CFU/1 mL) in water at the infiltration intake.

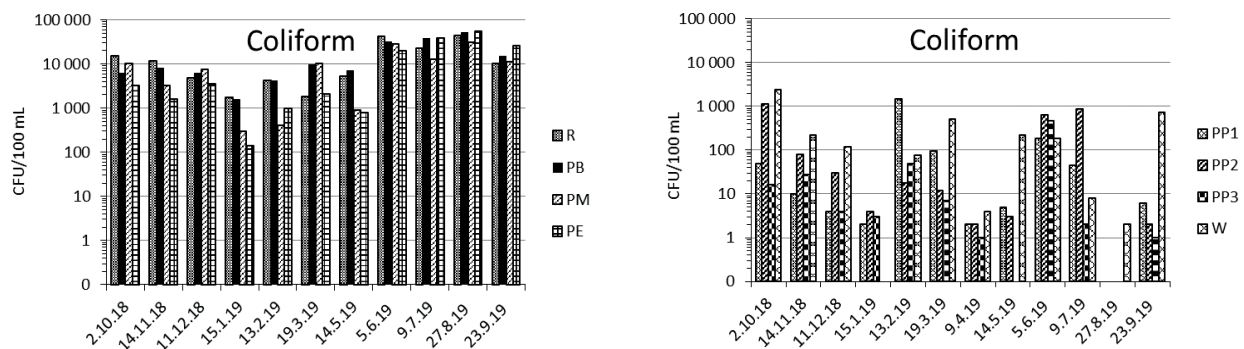
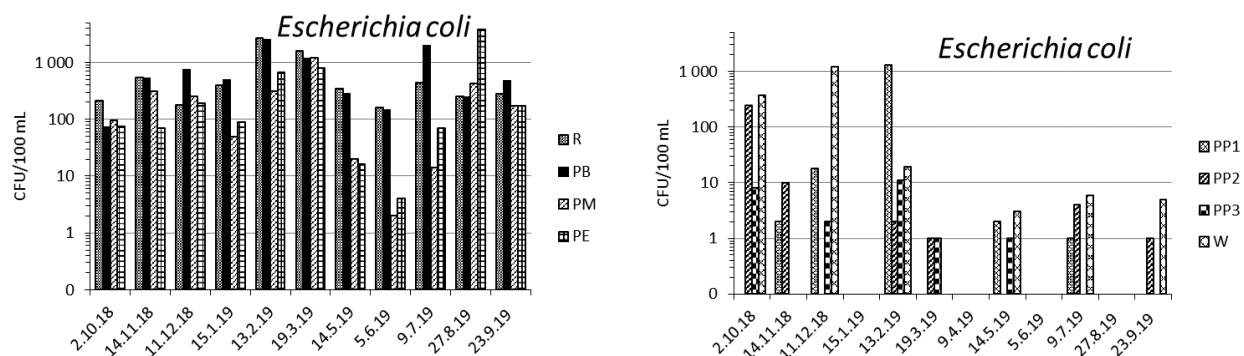


Fig. 14. Coliform bacteria (CFU/100 mL) in water at the infiltration intake.

Fig. 15. *Escherichia coli* (CFU/100 mL) in water at the infiltration intake.

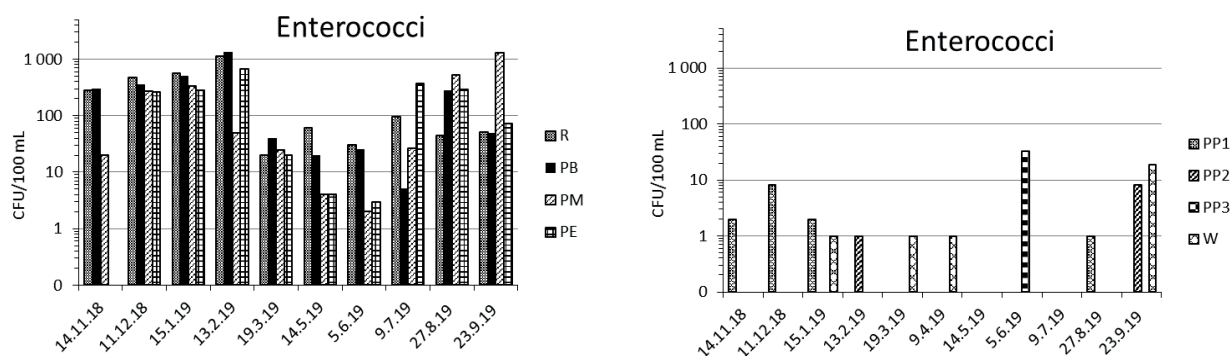


Fig. 16. Enterococci (CFU/100 mL) in water at the infiltration intake.

treatment. The bacteria and fungi present in this zone mineralize organic compounds.

During the initial period of pond operation after cleaning, the treatment effects are reduced and increase over time until the processes stabilize [2,20]. This phenomenon was observed during this study (Figs. 3 and 4). Comparable effects of organic compounds removal were also reported in the literature [29,32,34]. Biodegradation in infiltration ponds includes the dissolved organic carbon oxygen processes and denitrification.

The water colour in the well decreased throughout the entire study period to 8–16 mg Pt/L. It can be concluded that the effects of colour removal were favoured by the summer water temperature and the biodegradation processes of humic substances during this season [35]. In turn, a similar colour removal effect at low temperatures was achieved as a result of soil adsorption [36,37]. It can be considered that the remaining colour of the water in the well is a natural hydrogeological background of mixed infiltrating and underground water. The colour does not pose a direct threat to health, but indicates the presence of humic compounds in water, which are precursors of Trihalomethanes [38,39].

The passage of water through soil results in a high degree of turbidity removal from infiltrating water [36,40]. In the case of the water collected from the well, the increased turbidity appears with iron, the concentration of which increases in the well water. This increase in iron in the well (the depth of the well is notably greater than that of the analysed piezometers) may result from an inflow of groundwater richer in iron or as a result of leaching of iron(III) compounds from the soil in the vicinity of the well, which is a common situation in many infiltration wells [41]. The phenomenon may occur due to an increase of corrosivity of water, leading to iron compound dissolution [42,43]. According to the hydrological estimate, approx. 10% of the water taken in the intake is groundwater with different chemical characteristics than surface waters. The concentration of iron and manganese in groundwater is higher than in the water flowing into the well through the ground. Passage to PP-3 virtually deprives infiltration water of iron. The area where the wells are dug has been exploited by the intake for approx. 100 y. The ground around the well is clogged with, *inter alia*, iron compounds.

The presence of iron compounds in dissolved, colloidal and suspended forms in water taken from the well affects

the values of parameters such as: turbidity and colour, but it does not affect the results of microbiological parameters and the presence of organic compounds or nutrients. Despite the fluctuations of turbidity of the water collected from the well, the well should also be included in the interpretation of changes in the quality of infiltrating water because the presence of iron oxides in the ground increases the adsorption effects in relation to pure quartz sand, influencing further pre-treatment of infiltrating water [44].

During periods of higher pond water temperatures, an increase of nitrification process intensity and an increase in the concentration of nitrate nitrogen is observed [45]. These biological changes are influenced by several biological factors such as nitrification in the pond, denitrification in soil, denitrification at the bottom sediment [11,46], which result in the increase or decrease in the concentration of particular forms of nitrogen.

The decrease in the concentration of the TSS suspensions observed in the second stage of research along the flow path from the river to the end of the pond was most likely a result of the water flow through the reservoir and sedimentation of the particles.

The Warta River water pumped into the pond is eutrophic, as confirmed by earlier studies [47,48]. These studies also established mass development of algae in the Warta River – mainly diatoms and cyanobacteria in summer. Some phytoplankton taxa abundant in river waters can adapt to the pond conditions and cause water blooms. This was noticeable at the end of the pond operation period, during initial tests.

Low Chlorophyll-a values which occurred in the second study period and in the winter season were the result of the deteriorated conditions for photosynthesis and phytoplankton development (low temperature and low isolation, ice cover on the pond), which is a typical change observed in the surface waters in the temperate zone. The decrease of the Chlorophyll-a concentration along the pond at the beginning of new pond operation cycle may indicate that phytoplankton has undergone significant changes. Its biomass was reduced, probably due to the natural death of phytoplankton (as in the case of bacteria) and its sedimentation assisted by infiltration. The change of the flowing water of the Warta River into infiltration pond water could result in the elimination of some taxa which were not able to move vertically in the water column and remain at the

Table 5
Average values and standard deviations for chemical water quality parameters

	Average $\pm$ SD									
	COD-Mn	TOC	Colour	Turbidity	Total iron	Ammonium	Nitrates	Nitrites	Orthophosphates	Total phosphorus
R	9.12 $\pm$ 1.45	6.00 $\pm$ 3.00	30.31 $\pm$ 12.83	3.15 $\pm$ 0.48	0.39 $\pm$ 0.27	0.41 $\pm$ 0.13	0.29 $\pm$ 0.41	0.17 $\pm$ 0.08	0.015 $\pm$ 0.010	0.075 $\pm$ 0.050
PB	8.78 $\pm$ 1.50	6.31 $\pm$ 2.53	30.96 $\pm$ 13.07	3.45 $\pm$ 0.51	0.35 $\pm$ 0.26	0.44 $\pm$ 0.19	0.28 $\pm$ 0.40	0.17 $\pm$ 0.07	0.014 $\pm$ 0.006	0.064 $\pm$ 0.024
PE	8.25 $\pm$ 0.22	5.55 $\pm$ 2.48	31.04 $\pm$ 6.98	2.57 $\pm$ 0.66	0.19 $\pm$ 0.16	0.37 $\pm$ 0.14	0.31 $\pm$ 0.44	0.29 $\pm$ 0.17	0.012 $\pm$ 0.007	0.059 $\pm$ 0.042
PM	7.98 $\pm$ 1.03	5.69 $\pm$ 1.70	28.44 $\pm$ 8.33	2.29 $\pm$ 0.92	0.23 $\pm$ 0.17	0.38 $\pm$ 0.17	0.56 $\pm$ 0.78	0.31 $\pm$ 0.15	0.014 $\pm$ 0.008	0.066 $\pm$ 0.011
PP-1	5.32 $\pm$ 0.40	3.63 $\pm$ 1.88	13.02 $\pm$ 2.10	0.23 $\pm$ 0.15	0.15 $\pm$ 0.14	0.41 $\pm$ 0.37	0.15 $\pm$ 0.23	0.06 $\pm$ 0.05	0.024 $\pm$ 0.006	0.090 $\pm$ 0.018
PP-2	4.70 $\pm$ 0.80	3.46 $\pm$ 1.09	11.79 $\pm$ 4.00	0.18 $\pm$ 0.11	0.17 $\pm$ 0.19	0.40 $\pm$ 0.21	0.14 $\pm$ 0.20	0.09 $\pm$ 0.06	0.026 $\pm$ 0.008	0.172 $\pm$ 0.145
PP-3	4.87 $\pm$ 0.59	3.83 $\pm$ 1.89	10.96 $\pm$ 3.13	0.19 $\pm$ 0.11	0.12 $\pm$ 0.17	0.29 $\pm$ 0.24	0.15 $\pm$ 0.19	0.23 $\pm$ 0.17	0.024 $\pm$ 0.007	0.126 $\pm$ 0.066
W	4.95 $\pm$ 0.30	2.90 $\pm$ 2.07	10.96 $\pm$ 3.13	5.37 $\pm$ 5.39	0.67 $\pm$ 0.63	0.47 $\pm$ 0.30	0.46 $\pm$ 0.63	0.08 $\pm$ 0.081	0.033 $\pm$ 0.013	0.087 $\pm$ 0.033

surface. Consumers could also play an important role in the formation of the phytoplankton community in the pond, mainly zooplankton. The environmental conditions in the pond are more favourable for the zooplankton growth than in the river what can result in significant reduction of the phytoplankton biomass [49,50].

The slow flow of water through the pond resulted in a significant improvement of the water quality in terms of the microbiological parameters at the final section of the pond, as the vast majority of microorganisms died. In some cases, the decrease of the number of microorganisms in the pond was relatively low, but it should be noted that the pond is exposed to the external environment (including surface runoff from soil after precipitation, access by water-fowl and other animals living in the vicinity of the pond), which may have caused secondary water contamination and an increase in the number of some microorganisms.

In the surface water and groundwater the number of bacteria can be very different and vary notably. In the case of heavily contaminated surface waters, it may even exceed 1×10^7 CFU/mL [51]. The coliform bacteria, *Escherichia coli* and enterococci (Figs. 14–16) were more commonly found in the river (R) or at the beginning of the pond (PB). It can be assumed that the faeces of the animals living near the intake area (birds, mammals) are additional source of all studied microorganisms in the pond. At the same time, it should be noticed that the water from the Warta River is continuously pumped into the pond; hence, the level of the pond contamination is influenced by the quality of river water supplied to the pond within a few days prior the water samples collection.

The bacterial diversity and composition in rivers are influenced by water temperature, day length, pH, nutrients and water retention time [52]. In contrast, the water in piezometers and in a well (Figs. 12–16) is usually much better in terms of microbiological parameters than that found in the river and in the pond. The best effects of water purification from microbial contaminants were noted for enterococci. Faecal streptococci were present in the smallest concentrations (ranging from 0 to 32 CFU/100 mL) in both piezometers and wells.

According to Maran et al. [53] degradation and contamination of groundwater are related to the depth and the type of wells. The high temperature of some samples promotes the development of microorganisms and changes their organoleptic characteristics, such as taste, odour and colour. Increased turbidity may be caused by suspended particles, by the very nature of the rocks or by improper pipe maintenance, which is a problem for the consumers using wells.

The studies of Michałkiewicz et al. [54] indicated that the inflows of point and area contaminants have a significant impact on the quality of water in the Warta River. The bacteriological sanitary analysis of water indicated an intensive inflow of faecal sewage, and concentrations of Chlorophyll-a, dry matter of seston and the presence of *Cyanobacteria* in the phytoplankton indicated that eutrophication of the river has occurred. Małecka and Donderski [55] examined the Brda River, in a section of the city of Bydgoszcz, and reported that the highest abundance of microorganisms in the water was measured in June and August, and the lowest in November and March. Among

Table 6
Average values and standard deviations for microbiological water quality parameters

	Average $\pm$ SD				
	Mesophilic bacteria	Psychrophilic bacteria	Coliform	<i>Escherichia coli</i>	Enterococci
R	5,513 $\pm$ 8,569	6,107 $\pm$ 5,082	14,917 $\pm$ 15,162	647 $\pm$ 791	278 $\pm$ 365
PB	5,726 $\pm$ 10,885	5,534 $\pm$ 5,364	16,090 $\pm$ 16,188	803 $\pm$ 814	289 $\pm$ 402
PE	2,376 $\pm$ 3,432	3,857 $\pm$ 3,168	13,747 $\pm$ 18,654	547 $\pm$ 1,130	198 $\pm$ 222
PM	1,248 $\pm$ 1,637	5,892 $\pm$ 3,646	10,577 $\pm$ 10,596	260 $\pm$ 344	257 $\pm$ 409
PP-1	845 $\pm$ 991	886 $\pm$ 1,052	159 $\pm$ 426	108 $\pm$ 367	1 $\pm$ 2
PP-2	1,333 $\pm$ 1,907	1,043 $\pm$ 1,327	232 $\pm$ 403	22 $\pm$ 69	1 $\pm$ 2
PP-3	867 $\pm$ 1,506	988 $\pm$ 1,308	49 $\pm$ 135	2 $\pm$ 4	3 $\pm$ 10
W	1,662 $\pm$ 2,087	2,552 $\pm$ 2,131	367 $\pm$ 662	134 $\pm$ 352	2 $\pm$ 6

bacteria, there were three times more psychrophilic bacteria compared to the mesophilic bacteria (TVC 37°C). The quantitative ratios of mesophilic and psychrophilic bacteria were similar to our research in the Warta River, while the dates of the highest and lowest numbers were slightly different.

The autochthonous (natural) and allochthonous (foreign) microflora flows into the pond along with the river water. Natural microflora is involved in the processes of water self-purification (both in the water column and at the bottom of the pond), because it includes both autotrophic and heterotrophic microorganisms, which in surface waters carry out, for example, the decomposition of numerous organic substances. On the other hand, the allochthonous microorganisms originating from, for example, surface runoff, air and domestic sewage, contaminate the water and are represented mainly by bacteria found in the digestive tract of humans and animals. These microorganisms do not reproduce in water and die over time. For this reason, psychrophilic, mesophilic and indicator bacteria were investigated in water, indicating faecal contamination of the water. The infiltration is a preliminary treatment step. The achievement of essential effects is the task of the water treatment plant. Final disinfection carried out at the water treatment plant effectively inactivates microorganisms and allows to achieve chemical stability of the water introduced into the network [20].

5. Conclusions

5.1. Effects in the pond

During the flow of water through the infiltration pond, a gradual decrease in the bacterial numbers was found in many cases due to natural cell death. Surface runoff from the areas surrounding the pond and the droppings of animals (birds and mammals) living on the intake area may be an additional source of bacteria in the pond. Therefore, in some cases, the number of individual bacteria in the pond was higher compared to the Warta River. The amount of phytoplankton measured by the concentration of Chlorophyll-a is also reduced. Seasons, and therefore temperature, affect the intensity of the biodegradation processes, which improves the quality of water in the pond during the flow of water from the beginning of the pond to its end.

5.2. Effects in the ground passage

The analysis of microbiological parameters in the infiltrating water indicated that the highest reduction of enterococci and *Escherichia coli* was observed. The lowest reduction was observed in the mesophilic and psychrophilic bacteria, because the psychrophilic bacteria can be a natural microflora found in water and in the ground. During the flow of water through the soil, the colour decreases to a level of approx. 10 mg Pt/L. Infiltration results in a high degree of turbidity removal. The amount of organic compounds is reduced in the infiltration process, which is measured by the reduction of COD-Mn and the concentration of TOC.

6. Summary

The developed and applied methodology (using a field research installation) of tracking the water stream in the ground during infiltration process, combined with chemical and biological analysis, makes it possible to evaluate the effects of the infiltration process as a preliminary stage of surface water treatment in the intake.

The quality of the infiltration water was enhanced in terms of the microbiological contamination and the colour, turbidity as well as the content of organic compounds were decreased. The total suspended solids and phytoplankton measured by Chlorophyll-a concentration were eliminated.

Determining the reliability of surface water pre-treatment for drinking water production based on the artificial infiltration system requires long time tests that take into account the seasonal changes in surface water quality, the change in the effects of the biodegradation process (the process that determines the treatment effects), as well as the operation phase of infiltration ponds. This is particularly visible in the case of TOC removal, COD-Mn and colour, as the removal effects were the lowest in the second study period, in autumn, after cleaning the pond bottom from sediments. As the pond operating conditions were established, the effects of removal of organic compounds were significantly improved and stable.

The infiltration intake, even in suboptimal conditions (winter, the first phase of the pond operation), ensures high treatment effects in terms of microbiological (algae and bacteria) and organics removal. Research has shown

that indicator organisms, such as *Escherichia coli* and enterococci, were effectively removed during infiltration. During the secondary stage of research even mesophilic and psychrophilic bacteria were removed to a high extent. The microbial activity measured by the number of colony forming units declines along the pond-well path.

It is important to analyse the changes in iron concentration in the infiltration water during the assessment of the quality of effects of preliminary surface water treatment in the intake. In the examined intake, the iron contained in the surface water is removed from it by the flow path from the pond to the PP-3. It is most likely iron bound in complexes with organic compounds. Removal of this form of iron is important for a treatment technology based solely on aeration and rapid filtration at the water treatment plant. The iron that appears in the water collected from the well can flow into it with groundwater or it can be dissolved from the sediments of iron compounds collected in the ground around the well. This iron is in the form of mineral compounds, easily removable in reagent-free processes, typical for groundwater treatment (aeration followed by rapid filtration). The phenomenon of dissolution (redox and pH changes in the flow path) of iron and manganese is an interesting issue that will be the subject of further research and analysis.

In summary, it should be stated that the infiltration process is a highly effective method of pre-treatment of surface waters and is in line with the principle of sustainable development. The effects achieved during infiltration allow simplifying further treatment processes, often resulting in a system of non-reactant groundwater treatment. The use of infiltration minimizes the use of chemical reagents (e.g., coagulants and flocculants) and thus leads to a significant reduction of the sludge produced in the course of the water treatment processes.

Acknowledgments

The research was financed from the PUT Research Projects 504101/0713/SBAD/0948.

References

- [1] D. Cierniak, Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, A. Makala, B. Wyrwas, Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process, *Desal. Water Treat.*, 199 (2020) 241–251.
- [2] S. Grünheid, G. Amy, M. Jekel, Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Res.*, 39 (2005) 3219–3228.
- [3] K. Dragon, J. Górski, R. Kruć, D. Drożdżyński, T. Grischek, Removal of natural organic matter and organic micropollutants during riverbank filtration in Krajkowo, Poland, *Water*, 10 (2018) 1457 (1–16), doi: 10.3390/w10101457.
- [4] C.L. Yuan, Z.Z. Xu, M.X. Fan, H.Y. Liu, Y.H. Xie, T. Zhu, Study on characteristics and harm of surfactants, *J. Chem. Pharm. Res.*, 6 (2014) 2233–2237.
- [5] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review, *Chem. Eng. J.*, 323 (2017) 361–380.
- [6] L.G. Romero, R.I. Mondardo, M.L. Sens, T. Grischek, Removal of cyanobacteria and cyanotoxins during lake bank filtration at Lagoa do Peri, Brazil, *Clean Technol. Environ. Policy*, 16 (2014) 1133–1143.
- [7] J. Górski, K. Dragon, R. Kruć, A comparison of the efficiency of riverbank filtration treatments in different types of wells, *Geologos*, 24 (2018) 245–251.
- [8] J. Li, K. Hägg, K.M. Persson, The impact of lake water quality on the performance of mature artificial recharge ponds, *Water*, 11 (2019) 1991, doi: 10.3390/w11101991.
- [9] I. Skoczko, *Water Filtration in Theory and Practice*, Series of Monographs of Environmental Engineering Committee, PAN Publishing, Warsaw, 2019.
- [10] I. Skoczko, J. Struk-Sokołowska, P. Ofman, Seasonal changes in nitrogen, phosphorus, bod and COD removal in Bystre wastewater treatment plant, *J. Ecol. Eng.*, 18 (2017) 185–191.
- [11] A. Hoffmann, G. Gunkel, Bank filtration in the sandy littoral zone of Lake Tegel (Berlin): structure and dynamics of the biological active filter zone and clogging processes, *Limnologia*, 41 (2011) 10–19.
- [12] I.T. Miettinen, P.J. Martikainen, T. Vartiainen, Humus transformation at the bank filtration water plant, *Water Sci. Technol.*, 30 (1994) 179–187.
- [13] A.-L. Kivimäki, K. Lahti, T. Hatva, S.M. Tuominen, I.T. Miettinen, Removal of Organic Matter During Bank Filtration, J.H. Peters, Ed., *Artificial Recharge of Groundwater*, Balkema, Rotterdam, 1998, pp. 107–112.
- [14] L.G. Romero-Esquivel, T. Grischek, B.S. Pizzolatti, R.I. Mondardo, M.L. Sens, Bank filtration in a coastal lake in South Brazil: water quality, natural organic matter (NOM) and redox conditions study, *Clean Technol. Environ. Policy*, 19 (2017) 2007–2020, doi: 10.1007/s10098-017-1382-5.
- [15] W.J. Weiss, E.J. Bouwer, W.P. Ball, C.R. O'Melia, M.W. Lechevallier, H. Arora, T.F. Speth, Riverbank filtration—fate of DBP precursors and selected microorganisms, *J. Am. Water Works Assn.*, 95 (2003b) 68–81.
- [16] N. Tufenkji, J.N. Ryan, M. Elimelech, The promise of bank filtration, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 422A–428A.
- [17] J. Wang, Riverbank Filtration Case Study at Louisville, Kentucky, C. Ray, G. Melin, R.B. Linsky, Eds., *Riverbank Filtration: Improving Source-Water Quality*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2002, pp. 117–146.
- [18] W.J. Weiss, E. Bouwer, W.P. Ball, C.R. O'Melia, H. Arora, T.F. Speth, Comparing RBF with bench-scale conventional treatment for precursor reduction, *J. Am. Water Works Assn.*, 95 (2003a) 67–68.
- [19] S. Kołaska, J. Jeż-Walkowiak, Z. Dymaczewski, Experiment in infiltration studies as a water treatment process, *E3S Web Conf.*, 59 (2018) 00015, doi: 10.1051/e3sconf/20185900015.
- [20] A. Bartosiak, I. Chomicki, T. Jankowski, Zmiana jakości wody powierzchniowej podczas infiltracji na przykładzie ujęcia, Dębina w Poznaniu, *Ochrona Środowiska*, 3 (2007) 51–54.
- [21] APHA, *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington, 2017.
- [22] C.J. Lorenzen, Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations, *Limnol. Oceanogr.*, 12 (1967) 343–346.
- [23] PN-ISO 9308-1:1999, *Water Quality. Detection and Enumeration of Coliform Organisms, Thermotolerant Coliform Organisms and Presumptive Escherichia coli*. Part 1: Membrane Filtration Method (in Polish).
- [24] PN-EN ISO 6222:2004, *Water Quality. Enumeration of Culturable Microorganisms. Colony Count by Inoculation in a Nutrient Agar Culture Medium* (in Polish).
- [25] PN-EN ISO 7899-2: 2004, *Water Quality. Detection and Enumeration of Intestinal Enterococci*. Part 2: Membrane Filtration Method (in Polish).
- [26] W.K. Dodds, J.R. Jones, E.B. Welch, Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus, *Water Res.*, 32 (1998) 1455–1462.
- [27] R.E. Carlson, A trophic state index for lakes, *Limnol. Oceanogr.*, 22 (1977) 361–369.
- [28] T. Brown, J. Simpson, Determining the trophic state of your lake, watershed protection techniques, special issue: urban lake management, 3 (2001) 771–781.

- [29] M. Stahlschmidt, J. Regnery, A. Campbell, J.E. Drewes, Application of 3D-fluorescence/PARAFAC to monitor the performance of managed aquifer recharge facilities, *J. Water Reuse Desal.*, 6 (2015) 249–263.
- [30] C.L. Osburn, L.T. Handsel, B.L. Peierls, H.W. Paerl, Predicting sources of dissolved organic nitrogen to an estuary from an agro-urban coastal watershed, *Environ. Sci. Technol.*, 50 (2016) 8473–8484.
- [31] S. Diem, M.R. von Rohr, J.G. Hering, H.-P.E. Kohler, M. Schirmer, U. von Gunten, NOM degradation during river infiltration: effects of the climate variables temperature and discharge, *Water Res.*, 47 (2013) 6585–6595.
- [32] M. Alidina, J. Shewchuk, J.E. Drewes, Effect of temperature on removal of trace organic chemicals in managed aquifer recharge systems, *Chemosphere*, 122 (2015) 23–31.
- [33] A.K. Thakur, C.S.P. Ojha, Variation of turbidity during subsurface abstraction of river water: a case study, *Int. J. Sediment Res.*, 25 (2010) 355–365.
- [34] C. Barba, A. Folch, X. Sanchez-Vila, M. Martínez-Alonso, N. Gaju, Are dominant microbial sub-surface communities affected by water quality and soil characteristics?, *J. Environ. Manage.*, 237 (2019) 332–343.
- [35] E.V. Vasyukova, R. Proft, W. Uhl, Evaluation of Dissolved Organic Matter Fractions Removal Due to Biodegradation, N. Nakamoto, N. Graham, M. Collins, R. Gimbel, Eds., *Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes: Further Developments and Applications*, IWA Publishing, London, UK, 2014, pp. 59–66.
- [36] M. Gerlach, R. Gimbel, Influence of humic substance alteration during soil passage on their treatment behavior, *Water Sci. Technol.*, 40 (1999) 231–239.
- [37] A. Abdelrady, S. Sharma, A. Sefelnasr, M. Kennedy, The fate of dissolved organic matter (DOM) during bank filtration under different environmental conditions: batch and column studies, *Water*, 10 (2018) 1730 (1–18), doi: 10.3390/w10121730.
- [38] Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, M. Michałkiewicz, M. Sozański, Znaczenie procesu dezynfekcji w zapewnieniu bezpieczeństwa mikrobiologicznego wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Role of disinfection process in ensuring microbiological safety of drinking water), *Ochr. Sr.*, 41, 1 (2019) 3–9 (in Polish).
- [39] Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, M. Michałkiewicz, M. Sozański, A. Makala, Redefining the purpose, goals and methods of disinfection in contemporary water supply systems, *Arch. Environ. Prot.*, 46 (2020) 85–92.
- [40] R. Gimbel, N.J.D. Graham, M.R. Collins, *Recent Progress in Slow sand and Alternative Biofiltration Processes*, IWA Publishing, London, UK, 2006.
- [41] K.M. Hiscock, T. Grischek, Attenuation of groundwater pollution by bank filtration, *J. Hydrol.*, 266 (2002) 139–144.
- [42] A. Gross-Wittke, G. Gunkel, A. Hoffmann, Temperature effects on bank filtration: redox conditions and physical-chemical parameters of pore water at Lake Tegel, Berlin, Germany, *J. Water Clim. Change*, 1 (2010) 55–66.
- [43] R. Bray, K. Olańczuk-Neyman, The influence of changes in groundwater composition on the efficiency of manganese and ammonia nitrogen removal on mature quartz sand filtering beds, *Water Sci. Technol. Water Supply*, 1 (2011) 91–98.
- [44] A. Postawa, J. Jeż-Walkowiak, A. Pruss, K. Wątor, Arsen w wodach podziemnych okolic Lublina, (Arsenic in groundwater in the vicinity of Lublin), *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, (Bulletin of the Polish Geological Institute), 445 (2011) 495–503.
- [45] W.Y. Pan, Q.Z. Huang, G.H. Huang, Nitrogen and organics removal during riverbank filtration along a reclaimed water restored river in Beijing, China, *Water*, 10 (2018) 491 (1–16), doi: 10.3390/w10040491.
- [46] C.D.T. Abel, S.K. Sharma, Y.N. Malolo, S.K. Maeng, M.D. Kennedy, G.L. Amy, Attenuation of bulk organic matter, nutrients (N and P), and pathogen indicators during soil passage: effect of temperature and redox conditions in simulated soil aquifer treatment (SAT), *Water Air Soil Pollut.*, 223 (2012) 5205–5220.
- [47] E. Szelaż-Wasielewska, T. Joniak, M. Michałkiewicz, T. Dysarz, B. Mądrecka, Bacterioplankton of the Warta River in relation to physicochemical parameters and flow rate, *Ecohydrol. Hydrobiol.*, 9 (2009) 225–236.
- [48] B. Mądrecka, E. Szelaż-Wasielewska, Mass development of phytoplankton in the River Warta in Poznań (Poland) in the 21st century, *Limnol. Rev.*, 17 (2017) 79–88.
- [49] C.S. Reynolds, *The Ecology of Freshwater Phytoplankton*, Cambridge University Press, USA, 1993.
- [50] J.D. Allan, M.M. Castillo, *Stream Ecology: Structure and Functioning of Running Waters*, 2nd ed., Springer, The Netherlands, 2009.
- [51] S.W. Stine, I.L. Pepper, C.P. Gerba, Contribution of drinking water to the weekly intake of heterotrophic bacteria from diet in the United States, *Water Res.*, 39 (2005) 257–263.
- [52] T.V. Rossum, M.I. Uyaguari-Diaz, M. Vlok, M.A. Peabody, A. Tian, K.I. Cronin, M. Chan, M.A. Croxen, W.W.L. Hsiao, J. Isaac-Renton, P.K.C. Tang, N.A. Prystajek, C.A. Suttle, F.S.L. Brinkman, Spatiotemporal dynamics of river viruses, bacteria and microeukaryotes, *bioRxiv*, (2018) 259861, doi: 10.1101/259861.
- [53] N.H. Maran, B. do Amaral Crispim, S.R. Iahnn, R.P. de Araújo, A.B. Grisolia, K.M.P. de Oliveira, Depth and well type related to groundwater microbiological contamination, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 13 (2016) 1036 (1–9), doi: 10.3390/ijerph13101036.
- [54] M. Michałkiewicz, B. Mądrecka, T. Dysarz, T. Joniak, E. Szelaż-Wasielewska, Wpływ miasta Poznania na jakość wód rzeki Warty (The influence of the city of Poznań on water quality of the Warta River), *Nauka Przyr. Technol.*, 5, 5, #89 (2011) 1–13 (in Polish).
- [55] M. Małecka, W. Donderski, Heterotrophic bacteria inhibiting water of the River Brda on the Bydgoszcz town section, Baltic Coastal Zone, 10 (2006) 31–46.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 16.04.2026.
(miejsce i data)

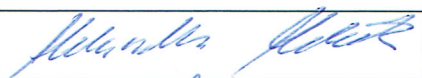
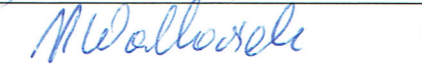
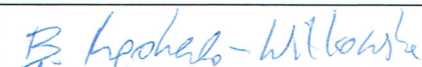
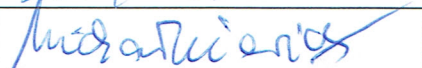
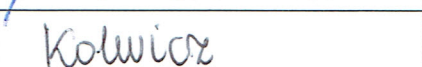
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake

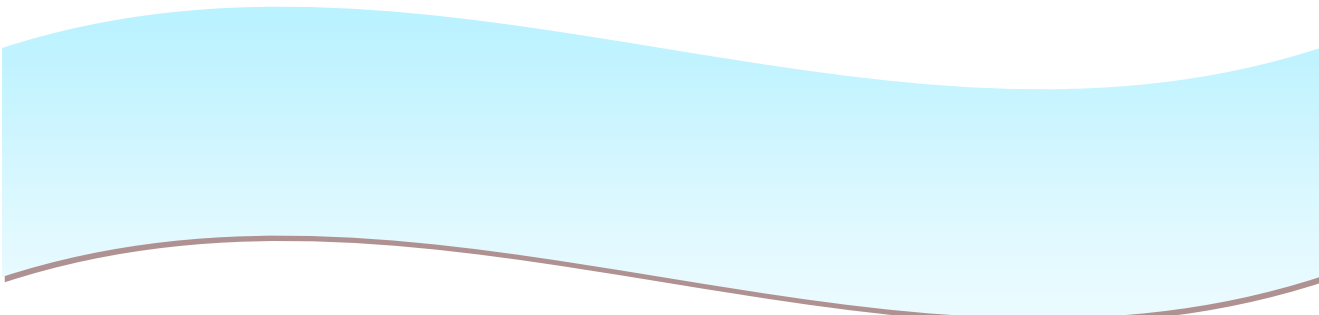
Desalination and Water Treatment -2021, 226, 62-76

DOI: 10.5004/dwt.2021.27264

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	50%	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Beata Mądrecka- Witkowska	20 %	
Michał Michałkiewicz	10 %	
Natalia Kolwicz	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, wykonanie analiz i pomiarów, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki, korekta i sformułowanie tekstu.



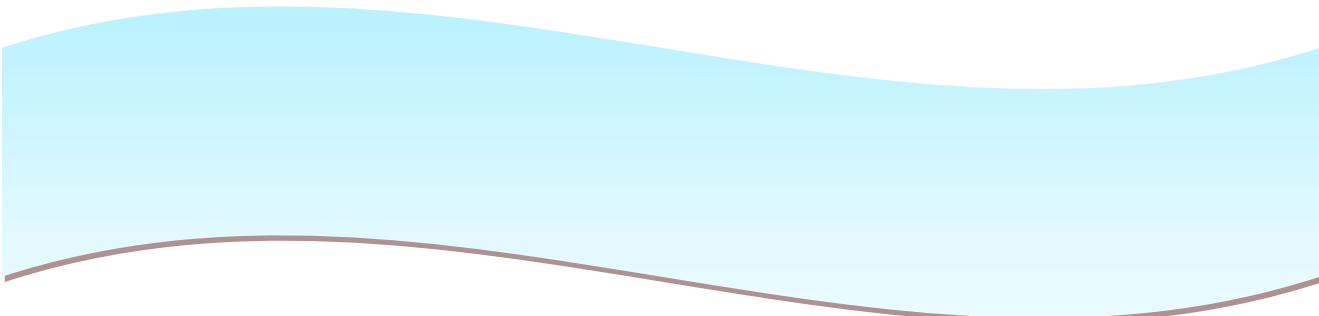
Załącznik A6

Stabilność chemiczna wody po procesie infiltracji. Część 2

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Stabilność chemiczna wody po procesie infiltracji.

Część 2

Chemical stability of water after the infiltration process. Part 2

Aleksandra Makała

Eryk Polowczyk

Kinga Szeplińska

Joanna

Jeż-Walkowiak

Streszczenie

Niniejszy artykuł stanowi drugą część cyklu artykułów na temat zmian stabilności chemicznej wody podczas procesu sztucznej infiltracji. W pierwszej części zostały opisane metody oceny stabilności chemicznej i korozyjności uzdatnianej wody.

Abstract

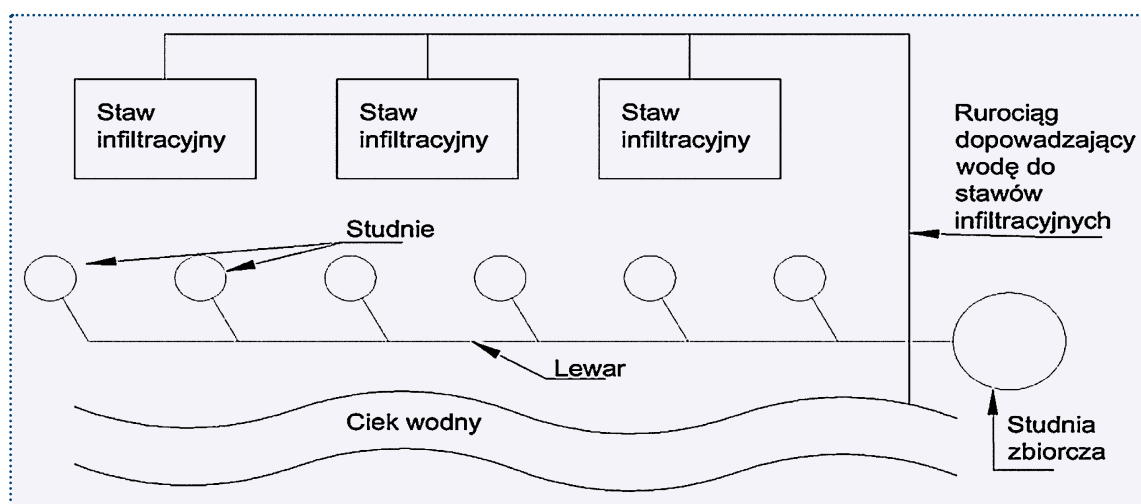
This article is the second part of a series of articles on changes in the chemical stability of water during the artificial infiltration process. The first part describes the methods of assessing the chemical stability and corrosivity of the treated water.

1. Wprowadzenie

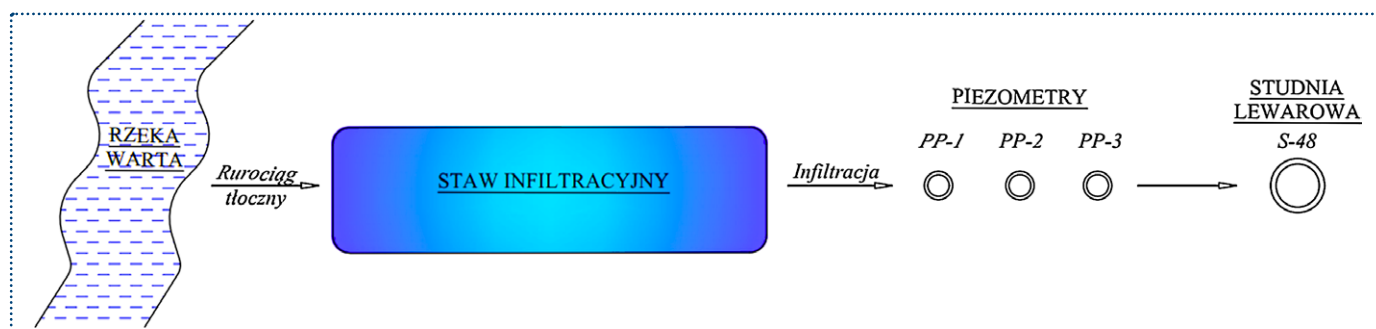
Proces sztucznej infiltracji prowadzi do wzbogacenia warstwy wodonośnej wodami powierzchniowymi za pomocą obiektu zasilającego, jakim są stawy infiltracyjne. Jednocześnie infiltracja stanowi wstępny proces uzdatniania wody powierzchniowej. Zastosowanie sztucznej infiltracji zwiększa niezawodność ujęcia w sytuacjach nagłego i znacznego pogorszenia jakości wody ujmowanej. Stawy infiltracyjne po odcięciu zasilania z rzeki stanowią zapas wody na okres nawet kilku tygodni. Schemat ujęcia infiltracyjnego przedstawiono na rys. 1.

Podczas przepływu wody przez grunt dochodzi do zmian jakości wody powierzchniowej. Jej skład zmienia się i woda nabiera cech wody podziemnej. Na skutek procesów chemicznych i biologicznych, obok obniżenia zawartości związków organicznych, mętności, wskaźników mikrobiologicznych, zmieniają się również wartości parametrów wpływających na stabilność chemiczną wody, w tym kwasowości, zasadowości i odczynu.

Ocenę zmian chemicznej stabilności wody i korozyjności w czasie infiltracji wykonano na podstawie wyników badań przeprowadzonych na terenowej instalacji badawczej (rys. 2), skła-



Rys. 1. Schemat ujęcia sztucznej infiltracji



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej

dającej się z następujących punktów pomiarowych:

- ujęcie wody rzecznej,
- staw infiltracyjny,
- 3 piezometry rozmieszczone na linii prostopadłej do linii brzegu stawu i linii lewara studni ujmujących wodę infiltracyjną,
- studni należącej do systemu lewarowego.

W tab. 1 przedstawiono odległości od stawu kolejnych punktów pomiarowych instalacji badawczej.

2. Zmiany jakości wody podczas procesu infiltracji

Wyniki badań przedstawione w niniejszym artykule pochodzą z okresu od czerwca 2018 do stycznia 2020 r. W tab. 2 zamieszczono zakresy i wartości średnie badanych parametrów w wodzie pobieranej w punktach pomiarowych.

Na rys. 3-5 przedstawiono zmiany średnich wartości odczynu, dwu-

Tab. 1. Odległości pomiędzy brzegiem stawu infiltracyjnego a kolejnymi punktami pomiarowymi

Punkty pomiarowe	Odległość od stawu [m]
PP-1	18,00
PP-2	45,50
PP-3	62,90
S-48 well	85,90

tlenku węgla wolnego i zasadowości w wodzie na trasie przepływu przez grunt.

Z uzyskanych rezultatów wynika, że średnie stężenie wolnego dwutlenku węgla rośnie wraz z przepływem wody infiltrującej przez grunt, osiągając najwyższą wartość w studni s-48. Wyniki badań wskazują, że zasadowość ogólna wzrasta po procesie infiltracji (rys. 4).

Parametrem, który w istotny sposób wpływa na stopień korozyjności wody jest jej odczyn. Po procesie infiltracji wartość odczynu maleje (rys. 5).

W celu sprawdzenia zmian stabilności chemicznej wody infiltrują-

cej posłużono się indeksem Langeliera obliczanym wg wzoru:

$$IL = pH - pH_s, \quad (1)$$

w którym:

pH – wartość odczynu badanej próbki wody,

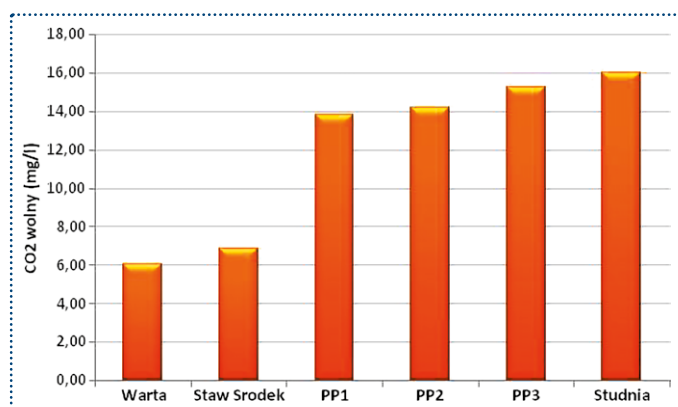
pH_s – wartość odczynu w stanie nasycenia, $pH_s = 11,39 - 2 \cdot \log(Z_{og})$,
Z_{og} – zasadowość ogólna wody [mg CO₂/l].

Ocenę korozyjnych właściwości wody dokonuje się na podstawie wartości IL i wg interpretacji przedstawionej w tab. 3.

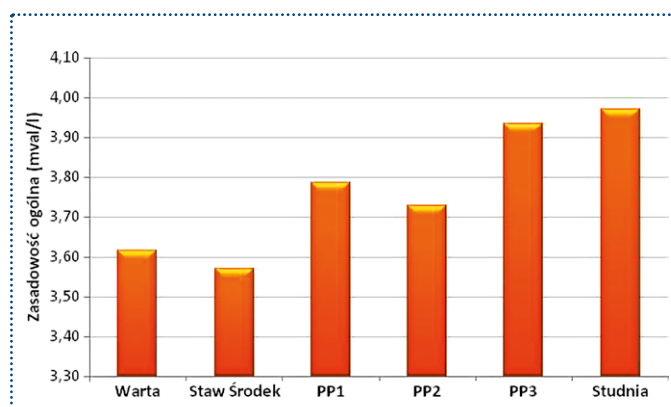
Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 6 w formie średnich wartości dla każdego punktu pomiarowego w całym okresie badań. W wodzie ujmowanej z rzeki i ze stawu wartość IL osiąga wartości dodatnie, natomiast w wodzie pobieranej z piezometrów i ze studni wartości IL są ujemne. Świadczy to o zmianie charakteru wody z niekorozyjnego na korozyjny po pasażu przez grunt.

Tab. 2. Wartości średnie i zakresy badanych parametrów jakości wody

Parametr	Jednostka	Punkt pomiarowy					
		Warta	Staw Środek	PP1	PP2	PP3	S-48
Zasadowość ogólna	mval/l	3,62 (2,60-4,15)	3,57 (2,45-5,10)	3,78 (3,20-4,90)	3,73 (3,0-5,20)	3,93 (3,40-4,70)	3,97 (3,50-4,70)
Wolny CO ₂	mg/l	6,07 (0,0-15,40)	6,83 (0,0-22,0)	13,83 (5,30-24,0)	14,21 (5,5-22,0)	15,25 (6,6-30,8)	16,03 (6,10-32,0)
Odczyn	-	8,20 (7,80-8,68)	8,03 (7,51-8,59)	7,45 (6,86-7,95)	7,40 (7,0-7,74)	7,48 (7,10-7,93)	7,48 (7,09-7,80)
Tlen rozpuszczony	mg O ₂ /l	10,95 (7,80-15,0)	10,95 (4,80-13,0)	2,62 (1,0-6,60)	2,12 (0,60-6,60)	1,15 (0,60-2,40)	1,17 (0,60-2,20)
Żelazo ogólne	mg Fe/l	0,86 (0,36-1,19)	0,27 (0,13-0,54)	0,12 (0,0-0,11)	0,058 (0,0-0,11)	0,086 (0,0-0,16)	1,18 (0,74-2,70)
Żelazo (II)	mg Fe(II)/l	0,36 (0,17-0,54)	0,13 (0,06-0,22)	0,06 (0,0-0,12)	0,05 (0,0-0,10)	0,05 (0,0-0,16)	0,35 (0,07-0,51)
Żelazo (III)	mg Fe(III)/l	0,50 (0,20-0,65)	0,14 (0,05-0,32)	0,06 (0,0-0,21)	0,01 (0,0-0,021)	0,03 (0,0-0,09)	0,83 (0,15-2,32)
Mangan	mg Mn/l	0,18 (0,0-0,67)	0,09 (0,0-0,43)	0,15 (0,0-0,3)	0,13 (0,0-0,22)	0,06 (0,0-0,27)	0,11 (0,0-0,22)



Rys. 3. Średnie stężenie wolnego dwutlenku węgla w wodzie pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań



Rys. 4. Średnie wartości zasadowości ogólnej wody pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań

Tab. 3. Ocena wody na podstawie wartości Indeksu Langeliera

Wartość wskaźnika	Właściwość wody
$IL < 0$	Nienasycona w stosunku do CaCO_3 i ma właściwości agresywne (zawiera agresywny CO_2)
$IL = 0$	Stabilna, nie ma charakteru agresywnego, ale również skłonności do wytwarzania ochronnych warstw CaCO_3
$IL > 0$	Ma skłonności do wytwarzania osadów CaCO_3 , jest nieagresywna

W czasie infiltracji dochodzi do zużycia tlenu na procesy biochemiczne zachodzące w wodzie. Na rys. 7 przedstawiono zmianę stężenia tlenu w wodzie na trasie przepływu.

Zmniejszenie stężenia tlenu razem z pojawiającą się korozyjnością wody powoduje sprzyjające warunki do rozpuszczania związków żelaza i manganu obecnych w gruncie i wzrostu ich stężenia w wodzie. Na rys. 8 przedstawiono zmiany stężeń żelaza w wodzie na trasie infiltracji.

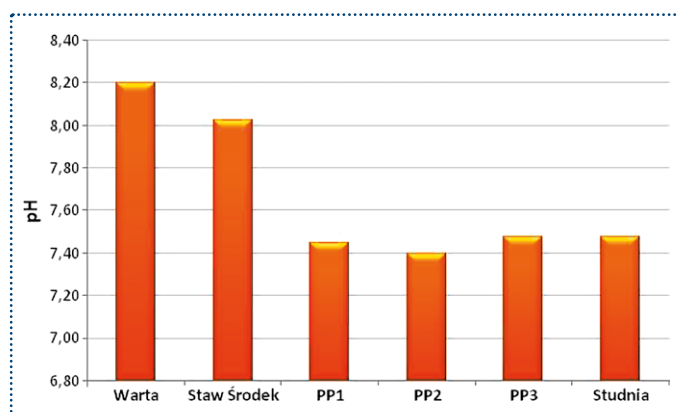
Stężenie żelaza ogólnego ulega obniżeniu w czasie infiltracji na trasie od stawu do piezometru PP-3, następnie żelazo pojawia się w wodzie

ujmowanej ze studni. Analiza danych wskazuje, że żelazo pojawiające się w studni jest rozpuszczane i wymywane z gruntu bezpośrednio przylegającego do studni (przewaga Fe(III)) i/lub dopływa do niej z wodą podziemną, ponieważ głębokość studni lewarowej jest znacznie większa od głębokości piezometrów ujmujących wyłącznie wodę infiltrującą ze stawu.

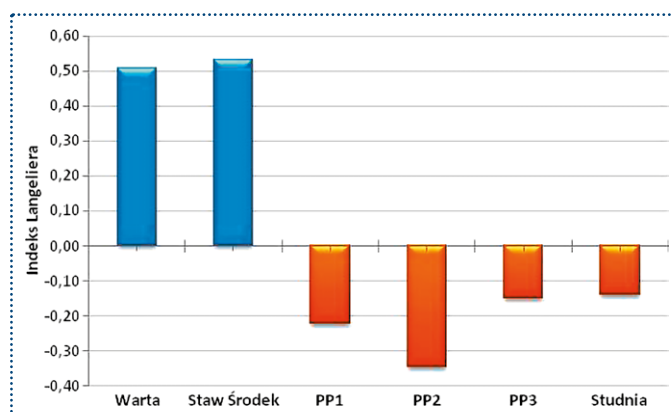
3. Podsumowanie i wnioski

Sztuczna infiltracja jest wysokoefektywną i bezreagentową metodą wstępnego podczyszczania ujmowanych wód powierzchniowych. Efek-

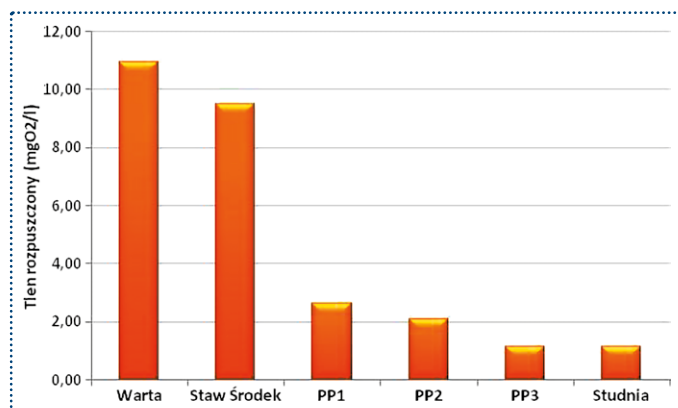
ty poprawy jakości wody ujmowanej zależą od warunków hydrogeologicznych, sposobu eksploatacji ujęcia oraz od czasu przebywania wody w gruncie. Proces infiltracji wpływa na poprawę licznych parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych wody. Dzięki infiltracji temperatura wody ulega stabilizacji, nie występują roczne wahania temperatury typowe dla wód powierzchniowych, co ułatwia procesy dalszego uzdatniania wody. Przepływ przez warstwy geologiczne gruntu powoduje zmiany parametrów jakości ujmowanej wody powierzchniowej na charakterystyczne dla wód podziemnych. Zmniejszają się takie parametry, jak barwa, mętność i zawartość związków organicznych. Ta poprawa jakości w dużej mierze jest wynikiem tlenowych procesów biochemicznych, prowadzących do zużycia tlenu i powstania dwutlenku węgla. Wraz ze wzrostem dwutlenku węgla maleje



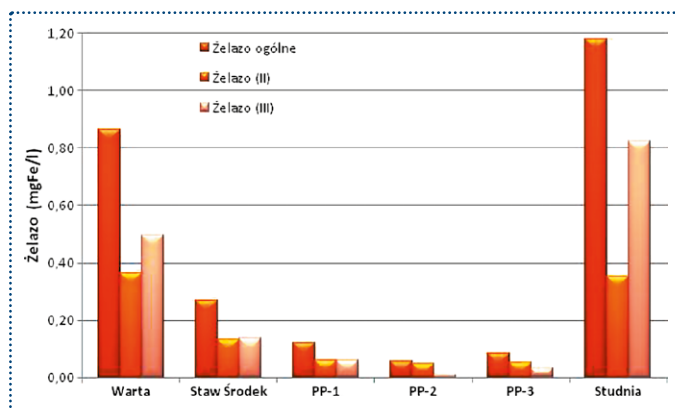
Rys. 5. Średnie wartości odczynu w wodzie pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań



Rys. 6. Wartość indeksu Langeliera w wodzie pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań



Rys. 7. Średnie stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań



Rys. 8. Średnie stężenie żelaza w wodzie pobieranej z punktów pomiarowych terenowej instalacji badawczej w okresie badań

odczyn wody. Zostaje zatem naruszona równowaga węglanowo-wapniowa wody. Oceniając stabilność chemiczną wody ujmowanej z Warty na podstawie wartości indeksów Langeliera, można stwierdzić, że jest to woda nieagresywna. Z kolei woda infiltrująca charakteryzowała się mniejszymi od zera wartościami indeksu Langeliera, co świadczy o właściwościach korozyjnych, pojawiających się podczas przepływu przez grunt.

Przemiana charakteru wody z utleniającego na redukujący i utrata stabilności chemicznej na rzecz właściwości korozyjnych, powoduje, że w wodzie rozpuszczają się tlenki żelaza i manganu. Domieszki te wraz z nadmiarem dwutlenku węgla zostaną usunięte z wody podczas procesów

napowietrzania i filtracji pospiesznej, realizowanych na stacji uzdatniania wody. Proces napowietrzania przywróci wodzie stabilność chemiczną oraz dostarczy tlenu potrzebnego do utlenienia żelaza i manganu, które w formie związków Fe(III) i Mn(IV) mogą być zatrzymane w złożach filtrów pospiesznych.

4. Literatura

- [1] Falewicz P., Drela I., Kuczkowska S. 2008: *Agresywność korozyjna wód użytkowych*, Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Antykorozyja: Systemy-Materiały-Powłoki” (16; 9-11.04.2008; Ustroń-Jaszowiec, Polska).
- [2] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J. 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.

- [3] Kowal A. L. 1997: *Ochrona sieci wodociągowej przed korozją i zarastaniem*, Ochrona Środowiska, 4(67).
- [4] Kowal A.L., Świdorska-Bróż M. 2005: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- [5] Mielcarzewicz E. W. 2000: *Obliczenia systemów zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
- [6] Sozański M.M. i inni. 2002: *Wodociągi i kanalizacja w Polsce – tradycja i współczesność*. Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych, Poznań-Bydgoszcz.
- [7] Sozański M. M., Huck P. M.: *Eksperyment doświadczalny w technologii wody*.

mgr inż. Aleksandra Makala

mgr inż. Eryk Polowczyk

mgr inż. Kinga Szeffińska

dr hab. inż. Joanna Jeż-Walkowiak

Politechnika Poznańska,
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,
Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji
Budowlanych

TECHNOLOGIA
WODY
www.technologia-wody.pl

**Strona przeznaczona dla wszystkich osób
zajmujących się technologią uzdatniania wody**

Zapraszamy: pracowników wodociągów: technologów, kierowników, mistrzów, brygadzystów SUW; pracowników uczelni wyższych kierunków bezpośrednio i pośrednio związanych z uzdatnianiem wód; studentów; przedsiębiorstwa produkcyjne działające w branży wodociągowej; pracowników biur projektowych i firm wykonawczych.

Celem strony jest wymiana doświadczeń, rozwiązywanie problemów, prezentacja najnowszych technologii i rozwiązań stosowanych w uzdatnianiu i odnowie wód. Szczególny nacisk jest kładziony na eksploatację Stacji Uzdatniania Wody na poziomie technologów i obsługi bezpośredniej oraz aktualności z kraju w zakresie branży „wodnej”. „Z wizytą na SUW” to dział, w którym zamieszczane są reportaże z ciekawych obiektów wodociagowych, ilustrowane zdjęciami i schematami. Działy „Problemy technologiczne” i „Praktyka” to cenne wskazówki pomocne we właściwej eksploatacji Stacji Uzdatniania Wody, analizy ciekawych przypadków technologicznych, propozycje badań badań technologicznych pozwalających diagnozować i rozwiązywać na bieżąco występujące problemy.

W dziale „Teoria” prezentowane są aktualne wyniki badań naukowych, eksperymentów technicznych oraz artykuły z materiałów konferencyjnych, szkoleń i seminariów tematycznych. „Forum technologa” to miejsce wymiany doświadczeń i kontaktów. Wszystkie zagadnienia w zamyśle będą ilustrowane zdjęciami, zebranymi w „Galerii”. I niespodzianka dla osób zainteresowanych historią wodociągów: zdjęcia wież ciśnieniowych, zabytkowych budynków i obiektów nierozdzielnie związanych z uzdatnianiem wody.

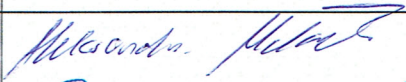
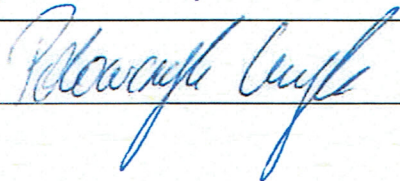
Zapraszamy do współtworzenia strony! Pracowników naukowych do prezentacji wyników swoich badań, technologów, eksploatatorów SUW do wspólnego omawiania i rozwiązywania problemów, przedsiębiorstwa produkcyjne do zamieszczania oferty, firmy projektowe i wykonawcze do prezentacji swoich sztanowanych obiektów.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 09.04.2026.
(miejsce i data)

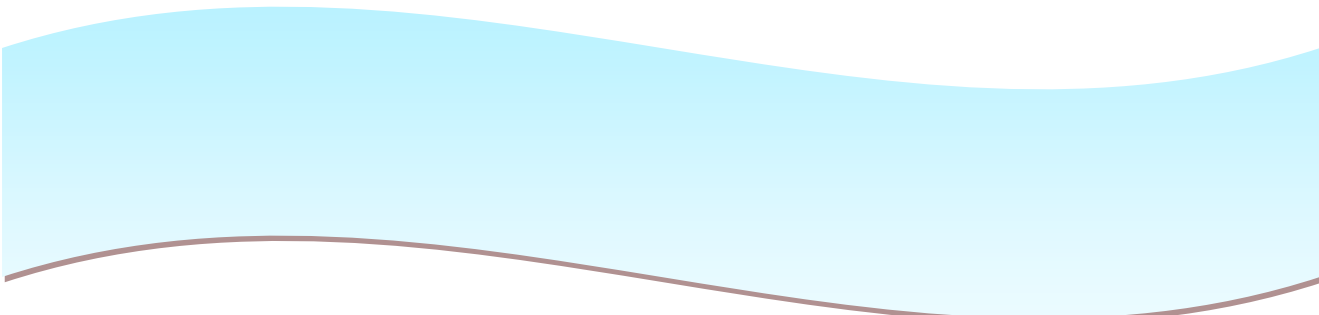
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:
Stabilność chemiczna wody po procesie infiltracji. Część 2
Technologia Wody -2021, 1(75), 20-23

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	60 %	
Eryk Polowczyk	20 %	
Kinga Szeplińska	20 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie tekstu.



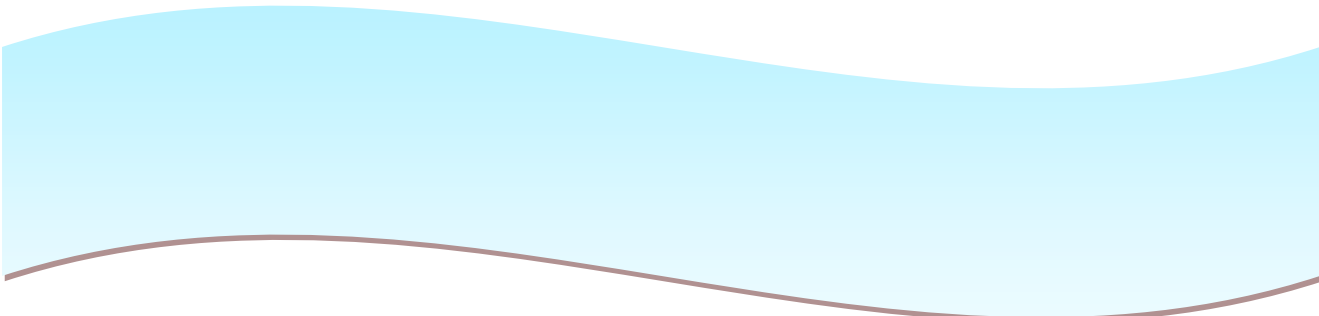
Załącznik A7

*Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznan by
Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics*

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Article

Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznan by Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics

Joanna Antos ^{1,*} , Joanna Zembruska ² , Joanna Jeż-Walkowiak ³ , Aleksandra Makala ³,
Dobrochna Ginter-Kramarczyk ¹ , Izabela Kruszelnicka ¹  and Fasilate Uwimpaye ³

¹ Department of Water Supply and Bioeconomy, Faculty of Environmental Engineering and Energy, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland

² Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland

³ Institute of Environmental Engineering and Building Installations, Faculty of Environmental Engineering and Energy, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland

* Correspondence: joanna.antos@doctorate.put.poznan.pl

Abstract: The pharmaceutical active compounds: non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), antibiotics, hormones, as well as detergents and pesticides that help improve human life are considered a source of water contamination. The amount of pharmaceutical active compounds in the environment is constantly increasing due to their widespread use by humans. Medicines sales in Poland are very high and rank sixth among European countries; moreover, sales are growing dynamically. Analysis of water samples from Warta River made it possible to study the dependence of NSAIDs, analgesics, and antibiotics concentrations in water due to season, month, and pandemic time. Analytes from the surface water were separated and concentrated by solid phase extraction (SPE) and determined by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry technique (LC-MS/MS). The concentration of pharmaceuticals in the Warta River was subject to significant (or moderate) fluctuations during the study period. Concentrations depended on weather conditions and disease periods (seasonal, epidemic).

Keywords: pharmaceuticals; non-steroidal anti-inflammatory drugs; antibiotic; monitoring; contamination; surface water



Citation: Antos, J.; Zembruska, 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**, *15*, 2716. <https://doi.org/10.3390/w15152716>

Academic Editor: Chengyun Zhou

Received: 10 July 2023

Revised: 23 July 2023

Accepted: 25 July 2023

Published: 27 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The main sources of pharmaceutical active compounds (PhACs) in the environment are wastewater treatment plants (WWTPs) effluents, uncontrolled spills during drug production and landfills. PhACs enter WWTPs as residues from industrial production at pharmaceutical companies, from improper disposal of expired or unused pharmaceuticals (municipal waste, toilets) and as PhACs metabolites (after ingesting PhACs, humans and animals produce and release metabolites) [1–3]. WWTPs remove contaminants using activated sludge; however, they do not remove pharmaceuticals completely from the water [4,5]. In the 1970s, clofibric acid was first detected in treated wastewater in the United States at levels of 0.8–2 µg/L. At the end of the 20th century, Germany carried out the first monitoring of rivers. The results were also confirmed in other countries of Europe (Spain, Switzerland, France, Norway, Poland) [6–11]. In the aquatic environment, we can most often detect non-steroidal anti-inflammatory drugs, drugs from the beta-blocker group, hormones, antibiotics, regulators of lipid metabolism, and antiepileptic drugs. The most common non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are ibuprofen, ketoprofen, the analgesic drug paracetamol, and the antibiotic sulfamethoxazole (their structures are presented in Table S1). It is not possible to determine the exact amount of drugs that have been consumed worldwide. More than 4000 different pharmaceuticals are currently used in the European Union [1,12,13].

The concentrations of various types of PhACs in water oscillate only in the order of ng/L or even µg/L. Such contamination can cause danger to water organisms (fish feminization, increased vulnerability of fish to predation, fish activity/boldness/sociality/feeding rate) and, indirectly, humans (through the selection of antibiotic-resistant bacteria) [14–18].

It is important to control the concentrations of pharmaceuticals, metabolites and transformation products in surface water. Over the years, scientists have determined pharmaceuticals in water, and the results from some studies conducted in Europe are shown in Table 1.

Table 1. Concentration of selected PhACs in surface waters and rivers in Europe.

Type	Name	Location	Concentration [ng/L]	References
Non-steroidal anti-inflammatory drugs	Ibuprofen	Poland (surface waters)	50–100	[15]
		Poland (Gdańsk-sea water)	170	[19]
		Poland (lake in Somonino)	55	[19]
		Poland (lake in Gdańsk)	104	[19]
		France (surface waters)	<4.5	[15]
		Italy (Po River)	17.4	
		Germany (Elbe River)	70–87	[20]
	Diclofenac	Greece (Saronikos Gulf and the Elefsis Bay)	>1.4–16.3	[21]
		Estonia (river Pärnu)	11–53	[22]
		Poland (river Rokitnica)	12–2200	[22]
		Germany (Tollense river)	0–350	[22]
	Ketoprofen	Germany (surface waters)	120	[23]
		Czech Republic (Leba River)	929.8	[24]
		Spain (Ebro River)	70	[25]
		Poland (river Rokitnica)	2.4–280	[22]
		Estonia (river Pärnu)	>2.1	[22]
		Germany (Tollenseriv-er)	0–2.13	[22]
	Naproxen	Poland (Warta River)	100	[26]
		Poland (river Rokitnica)	5.7–56	[22]
		Hungary (Danube River)	5.7–62	[27]
		Slovenia (surface waters)	17–80	[28]
		Greece (Aisonas River)	72	[29]
		Greece (Saronikos Gulf and the Elefsis Bay)	>0.01–0.8	[21]
		Germany (Tollense river)	0–35	[22]
		Estonia (river Pärnu)	1.0–12	[22]
	Fenoprofen	Germany (Leba River)	2–54	[30]
		Poland (river in Straszyn)	84	[19]
		Poland (river in Somonino)	55	[19]
		Poland (lake in Somonino)	20	[19]
		Poland (lake in Gdańsk)	24	[19]
Analgesic and antipyretic	Paracetamol	Spain (Madrid’s surface waters)	188–2813	[31]
		Greece (Saronikos Gulf and the Elefsis Bay)	>40.5	[21]
Antibiotics	Sulfamethoxazole	France (Seine River)	75	[32]
		Portugal (Douro River)	53.3	[33]
		Portugal (The Tejo estuary)	1.11–2.01	[13]
		Poland (Paprocany resort, the Gostynia Stream)	75.88	[34]
		Poland (Mikołów-rural location)	34.18	[34]
		Greece (Saronikos Gulf and the Elefsis Bay)	>0.1–6.3	[21]

Table 1. Cont.

Type	Name	Location	Concentration [ng/L]	References
Antibiotics	Trimethoprim	France (Seine River)	20	[32]
		Portugal (Douro River)	15.7	[33]
		Portugal (The Tejo estuary)	4.57–5.18	[13]
		Estonia (river Pärnu)	<1.2	[22]
		Poland (river Rokitnica)	0–54	[22]
		Germany (Tollense river)	0–5.7	[22]

Contamination by PhACs has been shown to have negative effects on the whole environment—living organisms in water, and humans [7,21,22]. Acquired resistance of bacteria to antibiotics is one of the significant problems. Bacteria change their metabolic pathways or produce enzymes that reduce the effect of antibiotics and can cause about 700,000 deaths per year globally [23]. The presence of hormones in water can also increase the risk of cancer of the reproductive organs in both men and women [1,35].

Non-steroidal anti-inflammatory drugs work in a similar way to steroidal drugs while offsetting unwanted side effects [24]. These pharmaceuticals inhibit cyclooxygenase enzymes (COX-1 or COX-2) reversibly or irreversibly. NSAIDs in surface water do not cause visible side effects but the contaminants formed by drug mixtures and their transformation products could have several side effects; for example, a mixture of four drugs: caffeine, ibuprofen, carbamazepine, and diclofenac increases their toxicity up to 100% [36] and a mixture of Prozac, carbamazepine, and venlafaxine can adversely affect the fetus [14,37]. Antibiotics under the influence of temperature, pH, and radiation can increase their toxicity. Such conditions also promote the transformation of PhAC into more harmful metabolites. Even if several transformation products of lower molecular weight and lower toxicity are formed, their mixture makes them more toxic than the original pharmaceutical [38]. Pharmaceutical concentrations in the water should be subjected to monitoring. New methods for their purification should be developed [2].

The pharmaceutical industry is growing significantly from year to year, all over the world. One could say that it is one of the fastest-growing industries. That growth is also associated with the wide availability of over-the-counter drugs (OTC), which are widely used in modern times because people like to treat themselves alone at home [6]. Some of the most popular drugs are non-steroidal anti-inflammatory drugs. In Central and Eastern Europe, Poland is the country with the largest pharmaceutical industry which includes the hospital and pharmacy segments. The largest companies in Poland are Biofarm, Delpharm, Novartis, GSK, Polpharma, Roche, Farmacol, Sanofi-Group, and Jelfa [25]. In 2020, the best-selling drugs were immune-boosting drugs and non-steroidal anti-inflammatory drugs. The profit from drug sales was up to 37.7 billion PLN [26,27].

According to the IQVIA report, the use of medicine in 2021 reach 409 billion defined daily doses (DDD) for Western Europe and 400 billion for Eastern Europe. The report showed a rapid increase in medication consumption in 2021. This is a delayed effect of the COVID-19 pandemic. In 2022, drug consumption fell to the levels before pandemic [39].

From 2010 to 2021, the antimicrobial consumption of sulfonamides and trimethoprim in the total care (community and hospital) sector in Europe changed from 0.540 DDD per 1000 inhabitants per day in 2010 to 0.583 DDD per 1000 inhabitants per day. Over the years, the changes are negligible. However, from 2012 to 2013, there was a significant increase in antibiotic use (0.725 and 0.738 DDD per 1000 inhabitants per day). In contrast, in Poland from 2014 to 2021, there was a decrease in antibiotic consumption from 0.574 to 0.294 (Figure 1) [40].

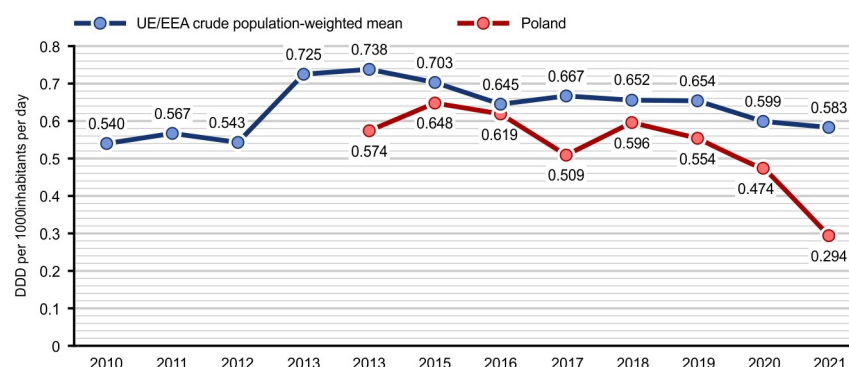


Figure 1. Trend of the consumption of sulfonamides and trimethoprim in the total care (community and hospital) sector in Poland, from 2010 to 2021 [40]. Reprinted with permission from Ref. [40]. Copyright European Centre for Disease Prevention and Control. Antimicrobial consumption in the EU/EEA (ESAC-Net)—Annual Epidemiological Report 2021. Stockholm: ECDC; 2022.

The research presented in this paper was carried out on Warta River in Poznan (near 500,000 citizens supplied with drinking water mostly originated from Warta), Poland. Warta is the third longest river in Poland, the second fully within its borders, and the main, right tributary of the Oder River. Warta Dolna (68.2 km, from Santok to the mouth of the Oder) is an element of the International Waterway E70, established in 1996 in the AGN (European Agreement on Main Inland Waterways of International Importance) [28].

The aim of this work is to determine changes in the degree of contamination of the Warta River waters with the following non-steroidal anti-inflammatory drugs: ketoprofen, naproxen, ibuprofen, fenoprofen, paracetamol, and the following antibiotics: sulfamethoxazole and trimethoprim, based on the measurements made by LC-MS/MS method, taking in consideration three time periods, the first one in 2012, second one in 2013/2014, and the third one during pandemic 2019–2022.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals and Materials

Acetonitrile, methanol, ammonia (28%), and ammonium acetate (99.9%) were obtained from Sigma-Aldrich; hydrochloric acid (30%) and formic acid (90%) were obtained from Merck. NSAIDs: ibuprofen ($\geq 98\%$), ketoprofen ($\geq 98\%$), paracetamol ($\geq 97\%$), naproxen (98%), and fenoprofen ($\geq 98\%$) and antibiotics: sulfamethoxazole ($\geq 99\%$) and trimethoprim ($\geq 99\%$) were obtained from Sigma-Aldrich. SPE polypropylene columns: C18 (pore size 60 Å) were obtained from Baker and Oasis; HLB column (pore size 60 Å) were obtained from Waters.

2.2. Instrumentation

NSAIDs and antibiotics were determined by LC-MS/MS technique. Chromatographic separation of analytes was performed on a Hypersil Gold C18 RP chromatography column (100 mm $\times$ 2.1 mm).

An API 4000 QTRAP tandem mass spectrometer (Biosystem/MDS Sciex) was used for the detection of all compounds. The mobile phase used was a mixture of 5 mM ammonium acetate (A) and methanol (B) for NSAIDs and a mixture of 5 mM solution of formic acid (A) and acetonitrile (B) for antibiotics. The gradient program for NSAIDs was 30% B at 0 min, increased to 67% B in 10 min, and stepped to 100% in 2 min. Isocratic elution was used for the antibiotics (A:B ratio, 4:6). The flow rate was 0.2 mL/min. The injection volume was 5 μ L. The process temperature was 35 $^{\circ}$ C and the analysis took 20 min for NSAIDs and antibiotics. Operating conditions of an APU 4000 QTRAP tandem mass spectrometer are shown in Table 2. MS/MS parameters for the acquisition of NSAIDs and antibiotics are shown in Table 3.

Table 2. Operating parameters of the tandem mass spectrometer for NSAIDs and antibiotics.

Name	Operating Parameters for NSAIDs	Operating Parameters for Antibiotics
Mode of ionization	ESI	ESI
Mode of operation	Negative	Positive
Temperature [°C]	400	600
Curtain gas [psi]	20	20
Nebulizer [psi]	50	40
Auxiliary gas [psi]	50	45
Ion spray voltage [V]	−4500	5500

Table 3. MS/MS parameters for the acquisition of NSAIDs and antibiotics.

Compound	Precursor Ion [M−H] [−] <i>m/z</i> [M+H] ⁺ *	Declustering Potential (V)	MRM 1 Transition-Quantitation Ion (Precursor Ion <i>m/z</i> → Product Ion <i>m/z</i>)	Collision Energy (V)	MRM 2 Transitions-Confirmation Ion (Precursor Ion <i>m/z</i> → Product Ion <i>m/z</i>)	Collision Energy (V)
Naproxen	229	−45	229 → 161	−12	205 → 159	−8
Ketoprofen	253	−50	253 → 209	−12	253 → 197	−10
Ibuprofen	205	−50	205 → 161	−12	205 → 159	−8
Paracetamol	150	−20	150 → 107	−24	150 → 60	−14
Fenoprofen	241	−40	241 → 197	−12	241 → 93	−52
Trimethoprim *	291	11	291 → 230	33	291 → 123	35
Sulfamethoxazole *	254	76	254 → 156	21	254 → 108	31

Note: * is for Trimethoprim and Sulamethoxazole.

2.3. Method Validation

The newly developed LC-MS/MS method for the determination of four NSAIDs, one analgesic and two antibiotics in water samples was validated. Table 4 shows the resume of optimization and validation procedure.

Table 4. Validation parameters.

Compound	Linearity [ng/L]	Correlation Coefficient	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]	Recovery [% ± RSD]	Concentration Factor
Naproxen	6.0–750	0.9994	1.96	5.88	100.5 ± 6.97	2000
Ketoprofen	2.5–750	0.9999	0.67	2.02	100.0 ± 5.00	2000
Ibuprofen	9.5–750	0.9996	3.02	9.04	100.3 ± 5.98	2000
Paracetamol	0.21–750	0.9996	0.07	0.21	81.2 ± 3.69	2000
Fenoprofen	6.5–750	0.9999	2.14	6.41	100.5 ± 7.96	2000
Trimethoprim	100–1.0 × 10 ⁵	0.9994	5	100	82.4 ± 4.85	100
Sulfamethoxazole	250–1.0 × 10 ⁶	0.9942	20	250	71.0 ± 4.93	100

2.4. Sample Collection

Water samples (n) were collected in the middle stream flow region of Warta River (location: 52.352447, 16.917856) (Figure 2) in accordance with the Polish standard PN-EN ISO 5667-6:2016–12 [41]. The sampling site was located close to the infiltration ponds of the city of Poznan. Apart from the wastewater treatment plant, there are two large pharmaceutical companies nearby and one hospital. Samples were collected in 2012 (n = 10), 2013 (n = 2), 2014 (n = 4), 2019 (n = 6), 2020 (n = 5), and 2021 (n = 3). Three periods each were selected for the winter, spring, summer, and fall seasons. Each time, 2 L of water was collected. Selective water collection in the 2020/2021 period was related to restrictions due to the coronavirus pandemic. Samples were stored at 4 °C in the dark and treated immediately as described in SPE procedure section. All water samples were subjected to a filtration process. The water was filtered through a paper filter (φ125 mm). The first

50 mL (saturation of the filter and glass with analytes from the filtrate) were discarded. The remaining filtrate was collected and subjected to SPE extraction.



Figure 2. Location of sampling site (52.352447, 16.917856).

2.5. SPE Procedure

NSAIDs extraction of the samples was carried out in few steps. The C18 columns were washed and activated with 5 mL of methanol and 5 mL of H₂O. A total of 400 mL of the previously filtered test sample was added to the prepared column. The cartridge was dried for 20 min under a gentle stream of nitrogen. Then, the analyte was eluted with 5 mL of methanol.

To extract antibiotics, Oasis HLB columns were washed and activated with 5 mL of methanol and 5 mL of H₂O. A total of 100 mL of previously filtered test sample was added to the prepared columns with HCl to correct the pH to 2.5. The column was washed with 5 mL H₂O and dried for 20 min under a gentle stream of nitrogen. The analyte was eluted with 7 mL of methanol with NH₃aq to change the pH.

Two different columns were used because HLB columns are more expensive than C18 columns. The extraction process differs depending on the analyte group. For NSAIDs, extraction and elution were carried out without pH adjustment, whereas for antibiotics extraction and elution were carried out with pH adjustment.

The difference in the volume of the analyzed samples is due to sensitivity. The final determination method for antibiotics is more sensitive—lower LOQ; therefore, extraction can be performed from a smaller sample volume.

3. Results

Sampling dates and water samples temperatures are presented in Table 5.

Table 5. Water parameters.

Date	Water Temperature [°C]
2012 March	
2012 April	
2012 May	
2012 June	
2012 July	
2012 August	-
2012 September	
2012 October	
2012 November	
2012 December	
2013 November	8.9
2013 December	4.9
2014 January	4.8
2014 February	4.8
2014 March	14.6
2014 April	16.0
2019 May	13.1
2019 June	25.9
2019 August	24.4
2019 September	14.6
2019 October	10.9
2019 November	5.3
2020 January	2.1
2020 March	5.1
2020 July	21.5
2020 August	20.2
2020 October	11.8
2021 January	-
2021 May	15.5
2021 June	26.1

Concentrations of drugs in the water were recalculated so that the final value corresponded to the amount of individual pharmaceuticals in 1 L of analyzed water. The results obtained are shown in Table 6.

The highest concentration of pharmaceuticals was recorded for ibuprofen in January 2014 (495.95 ng/L). High concentrations of ibuprofen in water were also recorded in July 2020 in samples taken from the Warta River (251.17 ng/L), December 2013 (180.92 ng/L), and June 2012 (99.30 ng/L). Attention should also be paid to the concentrations of paracetamol in May and June 2012, which were 67.60 ng/L and 51.60 ng/L. The concentrations of ketoprofen were greatest in February 2014 (47.86), June 2012 (41.4 ng/L), and July 2020 (19.66 ng/L). Antibiotics monitoring was conducted only for samples taken in May 2019, June 2019, July 2020, August 2020, October 2020, January 2021, May 2021, and June 2021. The highest concentration of sulfamethoxazole was in June 2019 (107.31 ng/L).

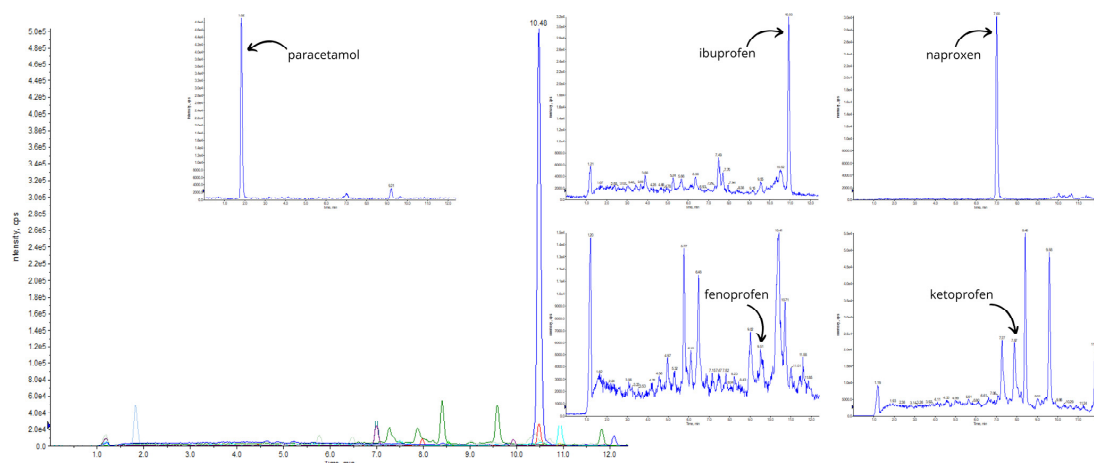
The lowest concentrations of pharmaceuticals in water were recorded in October 2012, October 2019, and October 2020, whereas the highest concentrations were recorded in June 2012, July 2020, August 2020, and June 2021.

The results obtained during the Warta water study indicate similar/lower PhACs concentrations than those shown in Table 1.

Table 6. Concentrations of pharmaceuticals in water samples taken from the Warta River.

Drug	Ketoprofen	Paracetamol	Naproxen	Ibuprofen	Fenoprofen	Sulfamethoxazole	Trimethoprim
Date	[ng/L]						
2012 March	2.00	4.60	12.10	23.20	7.10	-	-
2012 April	1.80	13.50	65.00	28.50	6.10	-	-
2012 May	12.30	67.60	8.20	25.00	5.30	-	-
2012 June	41.40	51.60	12.60	99.30	19.10	-	-
2012 July	12.30	2.90	14.70	16.80	18.10	-	-
2012 August	0.40	18.60	9.60	13.10	9.00	-	-
2012 September	5.20	9.50	54.70	20.20	3.40	-	-
2012 October	2.50	3.30	11.10	22.10	1.10	-	-
2012 November	2.90	3.90	13.00	25.90	1.30	-	-
2012 December	20.70	107.20	13.70	34.40	9.10	-	-
Median 2012	4.05	11.50	12.80	24.10	6.60	-	-
2013 November	37.64	-	30.57	14.79	4.15	-	-
2013 December	11.83	-	21.30	180.92	13.24	-	-
2014 January	29.45	-	43.32	495.95	12.06	-	-
2014 February	47.86	-	103.78	90.79	0.22	-	-
2014 March	10.00	-	7.58	8.08	12.29	-	-
2014 April	7.14	-	14.73	15.05	1.73	-	-
Median 2013–2014	20.64	-	25.94	52.92	8.11	-	-
2019 May	-	-	-	-	-	105.90	1.24
2019 June	-	-	-	-	-	107.31	2.53
2019 August	16.46	0.01	0.01	3.51	-	-	-
2019 September	5.91	1.46	1.46	12.28	-	-	-
2019 October	7.09	3.91	3.91	5.60	-	-	-
2019 November	4.04	9.39	9.39	7.33	-	-	-
2020 January	4.35	0.37	10.83	9.48	-	-	-
2020 March	5.39	0.52	11.08	32.33	-	-	-
2020 July	19.66	3.91	9.03	251.17	3.17	1.90	670
2020 August	5.46	4.33	11.96	59.17	3.27	1.00	9.80
2020 October	8.33	3.66	10.42	13.62	3.26	9.60	6.40
2021 January	8.51	3.97	17.27	15.92	3.31	55.70	8.80
2021 May	19.51	3.68	13.90	5.33	3.06	3.40	11.10
2021 June	9.36	3.54	8.88	23.22	3.35	7.30	5.80
Median 2019–2021	7.71	3.67	9.91	12.95	3.27	8.45	6.55

Figures 3 and 4 show example chromatograms for water samples from the Warta River in Poznan.

**Figure 3.** Example of NSAIDs MRM chromatograms.

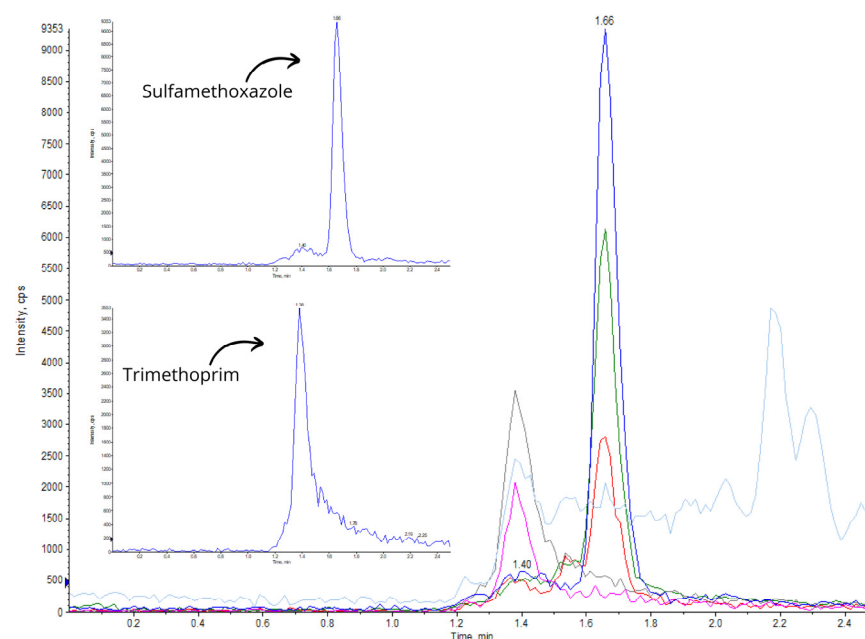


Figure 4. Example of antibiotics MRM chromatograms.

4. Discussion

In different months, various concentrations of non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics were detected. It can be caused by specific atmospheric conditions, difficult conditions for the biodegradation process, and people's sickness periods. Important aim of this study was to check whether the pandemic period affected water pollution or not.

To observe the changes in concentrations in time, the graphs of relationships of concentration vs. time for tested pharmaceuticals are presented (Figures 5–7). The research was conducted during three time periods: the first one in 2012, second one in 2013/2014, and the third one during pandemic. Analyzing these periods allows us to compare how the concentration of pharmaceuticals have changed in selected months and years. The interpretation of data also allows us to determine whether the pandemic influenced selected NSAIDs and antibiotics occurrence in natural waters.

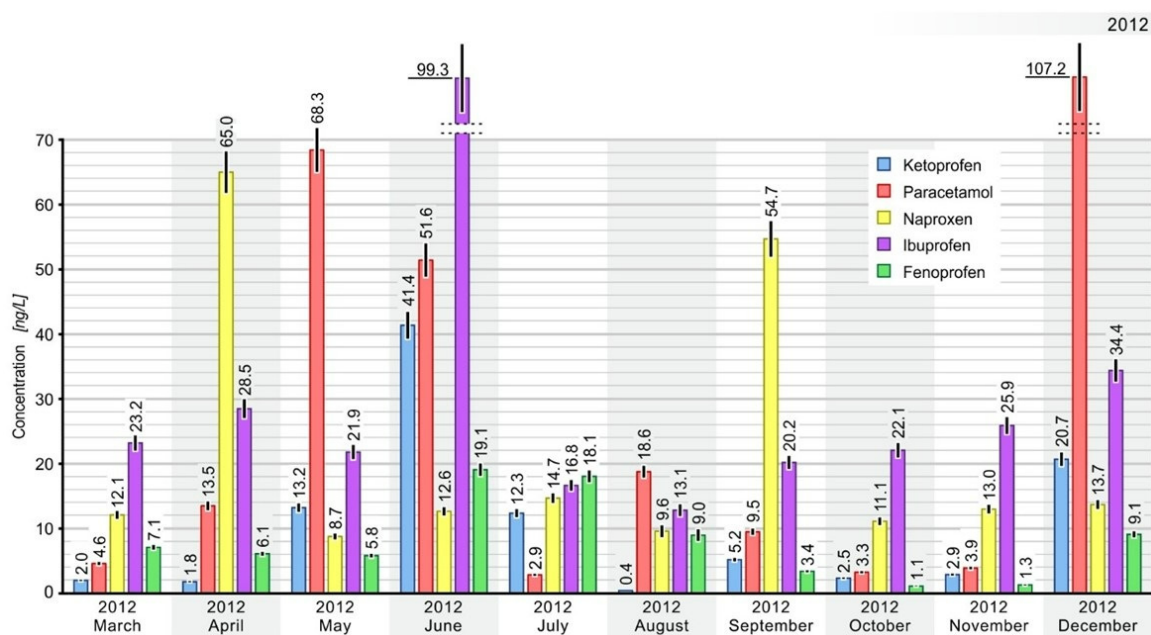


Figure 5. Concentration of NSAIDs in the Warta River in 2012.

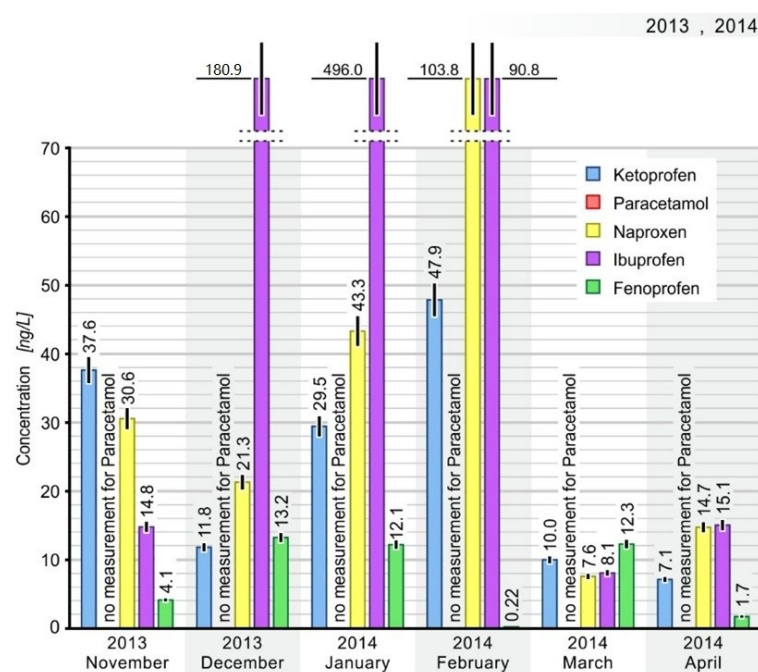


Figure 6. Concentration of NSAIDs in the Warta River from 2013 to 2014.

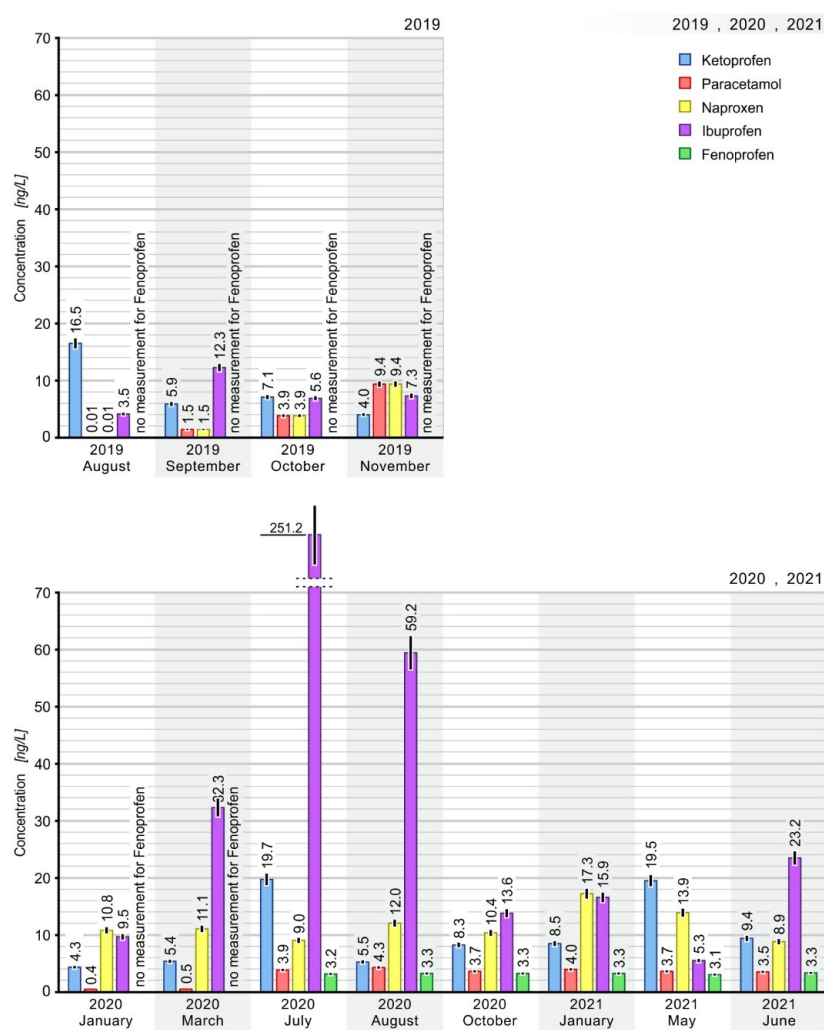


Figure 7. Concentration of NSAIDs in the Warta River from 2019 to 2021.

The highest concentrations of ketoprofen were observed in February 2014. From 2019 to 2021, the fluctuations in concentrations were smaller, ranging from 4.04 to 19.66 ng/L. The median during this period was equal to 7.71, which was higher than the median for the 2012 period of 4.05 and lower for the median of the 2013/2014 period, which was 20.64 ng/L. The high values marked in 2012 may indicate poor biodegradation effects in municipal wastewater treatment plants located above the water intake points for analysis or may indicate contamination of natural waters with wastewater from the pharmaceutical industry or from animal breeding farms using feeds enriched with pharmaceuticals as well as from the runoff of fields fertilized with manure. The relatively high and less fluctuating concentration of ketoprofen (4.04–19.66 ng/L) throughout the pandemic period indicates some increase in consumption of this pharmaceutical in 2019–2021 compared to 2012, when an incidentally high concentration of 41.4 ng/L was observed, with other average and low concentrations compared to those determined during the pandemic period. The detected concentrations of ketoprofen are smaller than those shown in Table 1. The highest concentration of this compound detected in Polish waters, presented by Helene Ek Henning et al. (2020), was 280 ng/L [22].

Paracetamol is one of the most popular pharmaceutical active compounds. The lowest concentration of paracetamol was detected in August 2019. The concentration of paracetamol in the 2019–2021 period in the Warta River has remained constant at 0.01–9.39 ng/L. In 2012, the concentration of paracetamol was higher; it was 2.90–107.20 ng/L. In December 2012, the highest concentration of paracetamol was detected—107.20 ng/L, which indicates a higher consumption of the PhACs during the cold season. In comparison with the results obtained by Valcárcel et al. (2011), the Warta River in Poznan is cleaner than the surface waters of Madrid in terms of paracetamol concentrations [31].

A similar pattern was observed for naproxen. A steady increase with slight fluctuations in naproxen concentrations in the Warta River was observed from August 2019 to spring 2021.

Analysis of ibuprofen content in the Warta River showed the highest concentration of the drug in January 2014 (495.95 ng/L). Such a high value can be caused by the illness period occurring during the winter. The second highest value was detected in July 2020, at the end of the first high wave of COVID-19 cases. As of August 2019, ibuprofen concentrations in the Warta River increased steadily from a value of 3.51 to a maximum value of 251.17 ng/L. This was followed by a decrease in the concentration of ibuprofen in the analyzed water to a constant value, but higher than immediately before the onset of the pandemic in Poland (end of 2019). Results obtained by Guzik et al. (2013), Debska et al. (2005), and Winkler (2001) for waters in Poland, France, Italy, and Germany did not exceed concentrations greater than 170 ng/L [15,19,20]. This indicates the deteriorating state of Poland's water supply.

The case of fenoprofen concentrations is different from the previously discussed drugs. In the period 2012–2014, there were very large fluctuations in the concentration of fenoprofen in the Warta River. During the pandemic period, analyses showed an almost constant concentration of fenoprofen in the water in the range of 3.06–3.35 ng/L. Thus, it can be concluded that it was not a drug whose consumption increased during the COVID-19 pandemic.

It is also important to compare the determined concentrations according to the season. For this purpose, the following periods were selected. January 2014, 2020, and 2021 were chosen to compare drug concentrations during the winter season. For paracetamol, the highest PhACs concentrations in January were in 2021. The significantly higher concentrations of the others PhACs in January 2014 may indicate a higher flu season in 2014. Medicine consumption in 2014 was lower than in 2021, according to IQVIA data, which may indicate inadequate wastewater treatment in 2014.

The spring season is represented by March 2012, 2014, and 2020, with average temperatures in selected periods. We can see a correlation indicating higher PhACs pollution in

2012–2014. Among the measured results, only the concentration of ibuprofen in March 2020 stands out, which may indicate the effect of the first wave of the coronavirus pandemic.

In summer (August 2012, 2019, and 2020), the relationship is different from the winter and spring seasons. High concentrations of naproxen and ibuprofen in August 2020 may be due to the coronavirus pandemic. In contrast, high concentrations of ketoprofen in August 2019 may be due to its accumulation in water.

During the autumn period (October 2012, 2019, 2020), drug concentrations oscillated between 1.10 ng/L and 22.10 ng/L, indicating the constant presence of pharmaceuticals in water in connection with the autumn flu season.

Sulfamethoxazole concentrations increased from summer to spring. The lowest concentrations of this compound in summer may be related to its photodegradation process [42,43]. Fenopufen, on the other hand, is found in the environment in similar concentrations regardless of the season.

Figure 8 shows the change in median concentrations of the analyzed NSAID drugs over the three study periods.

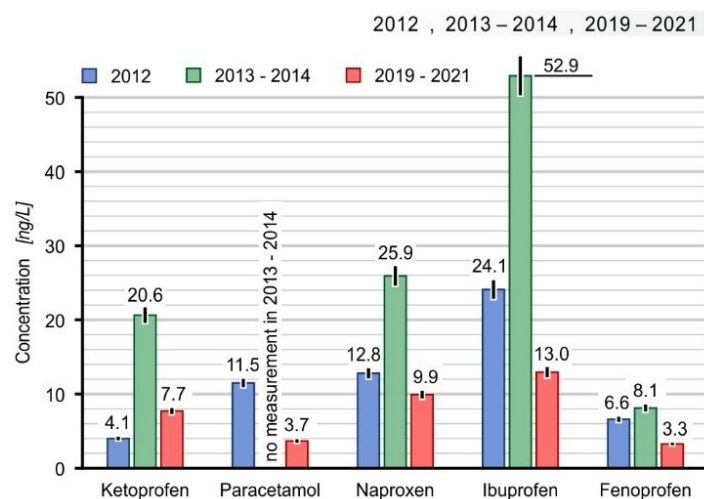


Figure 8. Median concentrations of tested NSAIDs.

Summarizing the results of the concentrations of NSAIDs in those study periods, it can be concluded that the consumption of NSAIDs apparently increased during the 2013–2014 period, which was manifested by an increase in the concentration of this drug in natural waters regarding the 2012 and 2019–2021 periods.

It can be concluded that during the pandemic period (2019–2021), in the water of the Warta River the highest median concentrations of the analyzed drugs were recorded for ibuprofen (12.95 ng/L), and the lowest for fenopufen (3.27 ng/L).

The antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim were also included in the 2019–2021 study (Figure 9). The concentration of sulfamethoxazole in the Warta River water reached a maximum value in June 2019. The data on sulfonamides and trimethoprim showed in Figure 1 are coherent with detected concentrations. Since 2019, the consumption of those antibiotics is increasing. Higher concentration value of sulfomethaxazole in January 2021 can be effected by pandemic wave. However, antibiotics have proven ineffective against viral infections and should not be used for treating viral infections such as COVID-19.

High concentrations of antibiotics, but also of NSAIDs during the summer months, can be caused by low water flow due to drought. The dilution factor is very low during a drought, so the water straight from the wastewater treatment plant makes up the largest portion of the water in the river [44].

Similar effects can be seen in results from winter periods. The ice cover slows down the flow of water in the river, which causes the accumulation of PhACs in the river [45].

An additional factor affecting the concentration of antibiotics and NSAIDs in water can be their sorption into the sediments. This occurs in the process of resuspension [46].

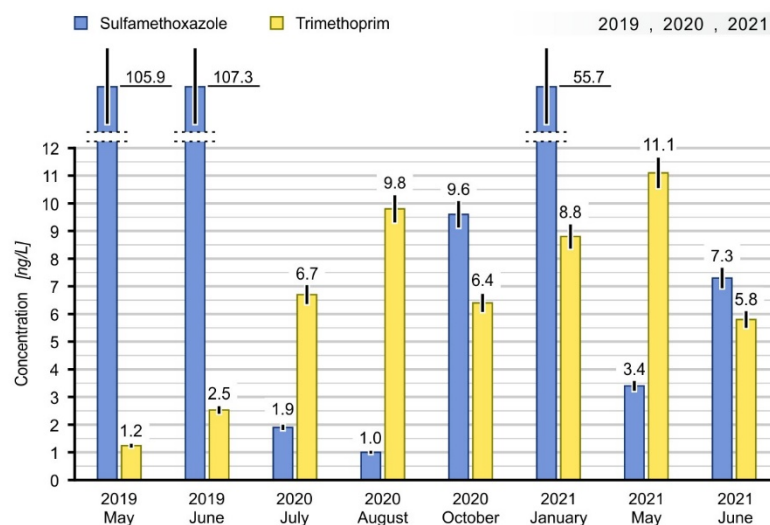


Figure 9. Concentration of selected antibiotics in the Warta River from 2019 to 2021.

5. Conclusions

The presence of pharmaceuticals in the Warta River in Poznan at similar levels over three time periods (2012, 2013/2014, and 2019/2021) testifies to its constant and unchanging pollution with PhACs. This indicates an ineffective process for treating pharmaceuticals in wastewater treatment plants or the uncontrolled discharge from pharmaceutical companies, or even from the agricultural point and surface discharge to the Warta River. The need is demonstrated for the comprehensive natural water monitoring including all mentioned above sources of pharmaceutical contamination.

There were five waves of the SARS-CoV-2 in Poland: the first one was in the middle of 2020, the second one was at the end of 2020, and the third one was at the beginning of 2021. The concentrations of detected drugs are various during those waves. Restrictions that were in place at the time of the pandemic made it difficult to access doctors, which caused people's fear of becoming infected and people tended to self-medicate. The results of the study indicate that the public readily took NSAIDs as a result of the pandemic, especially ibuprofen.

Non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics are consistently present in the Warta River in Poznan in concentrations of the order of ng/L. Diseases, changes in water flow, and seasons affect the pharmaceutical concentrations in water.

Wide fluctuations in drug concentrations in natural waters and the occurrence of peak values are characteristic of pharmaceuticals from the NSAID group and antibiotics, the consumption of which increases during periods of increased illness of influenza and colds. The pandemic caused a decrease in the fluctuation of concentrations of the analyzed pharmaceuticals of the NSAID group in the Warta River, which indicates a steady increase in the consumption of these drugs in 2019–2021.

The increased consumption manifests itself in increased concentrations of these substances in rivers. Wastewater goes to a wastewater treatment plant, whose task is to remove pollutants through physical (sedimentation) as well as chemical (chemical precipitation) and biological (biodegradation in activated sludge processes) processes. Pharmaceuticals, due to their chemical nature and purpose (control of microorganisms), sometimes show very high resistance to biodegradation processes. This, of course, limits the effects of wastewater treatment in municipal treatment plants. Pharmaceuticals that are not disposed of enter natural waters. Moreover, difficult weather conditions influence the biodegradation process. It is important to focus on enhancing the treatment effects and improve

ineffective wastewater treatment processes. The best way to improve natural water conditions is to enhance wastewater treatment plants effectiveness and control other sources of contamination.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/w15152716/s1>, Table S1: Structures of NSAIDs and antibiotics.

Author Contributions: Conceptualization, J.A. and J.Z.; Formal analysis, J.A. and A.M.; Investigation, J.Z.; Methodology, J.Z.; Supervision, J.Z.; Validation, J.Z.; Visualization, J.A.; Writing—original draft, J.A.; Writing—review and editing, J.Z., J.J.-W., A.M., F.U., D.G.-K. and I.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Education and Science: 0911/SBAD/2304 and 0713/SBAD/0981.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: Special acknowledgments to Natalia Andrzejewska, Magdalena Pertek, and Rafał Antol Tadaszak for the shared water research results from 2012–2014 and 2019.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Szymonik, A.; Lach, J. Obecność Farmaceutyków w Wodach Powierzchniowych i Przeznaczonych Do Spożycia. In Proceedings of the ECOpole'13 Conference, Jarnołtówek, Poland, 23–26 October 2013; pp. 735–743.
2. Nannou, C.I.; Kosma, C.I.; Albanis, T.A. Occurrence of Pharmaceuticals in Surface Waters: Analytical Method Development and Environmental Risk Assessment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2015**, *95*, 1242–1262. [\[CrossRef\]](#)
3. 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**, *14*, 8406. [\[CrossRef\]](#)
4. Smiljanić, D.; de Gennaro, B.; Daković, A.; Galzerano, B.; Germinario, C.; Izzo, F.; Rottinghaus, G.E.; Langella, A. Removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs from Water by Zeolite-Rich Composites: The Interference of Inorganic Anions on the Ibuprofen and Naproxen Adsorption. *J. Environ. Manag.* **2021**, *286*, 112168. [\[CrossRef\]](#)
5. Ying, G.-G.; Zhao, J.-L.; Zhou, L.-J.; Liu, S. Fate and Occurrence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment (Surface Water and Sediment). In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; pp. 453–557.
6. Płuciennik-Koropcuk, E. Non-Steroid Anti-Inflammatory Drugs in Municipal Wastewater and Surface Waters/Niesteroidowe Leki Przeciwzapalne W Ściekach Mieskich I Wodach Powierzchniowych. *Civ. Environ. Eng. Rep.* **2014**, *14*, 63–74. [\[CrossRef\]](#)
7. Ashton, D.; Hilton, M.; Thomas, K.V. Investigating the Environmental Transport of Human Pharmaceuticals to Streams in the United Kingdom. *Sci. Total Environ.* **2004**, *333*, 167–184. [\[CrossRef\]](#)
8. la Farré, M.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. Fate and Toxicity of Emerging Pollutants, Their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 991–1007. [\[CrossRef\]](#)
9. Öllers, S.; Singer, H.P.; Fässler, P.; Müller, S.R. Simultaneous Quantification of Neutral and Acidic Pharmaceuticals and Pesticides at the Low-Ng/l Level in Surface and Waste Water. *J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 225–234. [\[CrossRef\]](#)
10. Togola, A.; Budzinski, H. Multi-Residue Analysis of Pharmaceutical Compounds in Aqueous Samples. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1177*, 150–158. [\[CrossRef\]](#)
11. Weigel, S.; Berger, U.; Jensen, E.; Kallenborn, R.; Thoresen, H.; Hühnerfuss, H. Determination of Selected Pharmaceuticals and Caffeine in Sewage and Seawater from Tromsø/Norway with Emphasis on Ibuprofen and Its Metabolites. *Chemosphere* **2004**, *56*, 583–592. [\[CrossRef\]](#)
12. Chiffre, A.; Degiorgi, F.; Buleté, A.; Spinner, L.; Badot, P.-M. Occurrence of Pharmaceuticals in WWTP Effluents and Their Impact in a Karstic Rural Catchment of Eastern France. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 25427–25441. [\[CrossRef\]](#)
13. Fonseca, V.F.; Duarte, I.A.; Duarte, B.; Freitas, A.; Pouca, A.S.V.; Barbosa, J.; Gillanders, B.M.; Reis-Santos, P. Environmental Risk Assessment and Bioaccumulation of Pharmaceuticals in a Large Urbanized Estuary. *Sci. Total Environ.* **2021**, *783*, 147021. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Zając, A. *Skuteczność Usuwania Wybranych Niesteroidowych Leków Przeciwzapalnych Ze Ścieków Metodą Osadu Czynnego*; Poznań University of Technology: Poznań, Poland, 2017.
15. Guzik, U.; Hupert-Kocurek, K.; Mazur, A.; Wojcieszynska, D. Biotransformacja wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w środowisku. In *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*; Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne: Warszawa, Poland, 2013; p. 105.
16. Wilkinson, J.L.; Boxall, A.B.A.; Kolpin, D.W.; Leung, K.M.Y.; Lai, R.W.S.; Galbán-Malagón, C.; Adell, A.D.; Mondon, J.; Metian, M.; Marchant, R.A.; et al. Pharmaceutical Pollution of the World's Rivers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119*, e2113947119. [\[CrossRef\]](#)

17. Jacquin, L.; Petitjean, Q.; Côte, J.; Laffaille, P.; Jean, S. Effects of Pollution on Fish Behavior, Personality, and Cognition: Some Research Perspectives. *Front. Ecol. Evol.* **2020**, *8*, 86. [\[CrossRef\]](#)
18. Silva, S.; Cardoso, V.V.; Duarte, L.; Carneiro, R.N.; Almeida, C.M.M. Characterization of Five Portuguese Wastewater Treatment Plants: Removal Efficiency of Pharmaceutical Active Compounds through Conventional Treatment Processes and Environmental Risk. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 7388. [\[CrossRef\]](#)
19. Debska, J.; Kot-Wasik, A.; Namiesnik, J. Determination of Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs in Water Samples Using Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array Detector and Mass Spectrometry. *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 2419–2426. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
20. Winkler, M. Selective Degradation of Ibuprofen and Clofibric Acid in Two Model River Biofilm Systems. *Water Res.* **2001**, *35*, 3197–3205. [\[CrossRef\]](#)
21. Alygizakis, N.A.; Gago-Ferrero, P.; Borova, V.L.; Pavlidou, A.; Hatzianestis, I.; Thomaidis, N.S. Occurrence and Spatial Distribution of 158 Pharmaceuticals, Drugs of Abuse and Related Metabolites in Offshore Seawater. *Sci. Total Environ.* **2016**, *541*, 1097–1105. [\[CrossRef\]](#)
22. Ek Henning, H.; Putna Nimane, I.; Kalinowski, R.; Perkola, N.; Bogusz, A.; Kublina, A.; Haiba, E.; Barda, I.; Karkovska, I.; Schütz, J.; et al. *Pharmaceuticals in the Baltic Sea Region—Emissions, Consumption and Environmental Risks*; Report No. 2020:28; Länsstyrelsen Östergötland: Linköping, Sweden, 2020.
23. Ternes, T.A. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Res.* **1998**, *32*, 3245–3260. [\[CrossRef\]](#)
24. Marsik, P.; Rezek, J.; Židková, M.; Kramulová, B.; Tauchen, J.; Vaněk, T. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in the Watercourses of Elbe Basin in Czech Republic. *Chemosphere* **2017**, *171*, 97–105. [\[CrossRef\]](#)
25. Gros, M.; Petrović, M.; Barceló, D. Wastewater Treatment Plants as a Pathway for Aquatic Contamination by Pharmaceuticals in the Ebro River Basin (Northeast Spain). *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26*, 1553. [\[CrossRef\]](#)
26. Baranowska, I.; Kowalski, B. A Rapid UHPLC Method for the Simultaneous Determination of Drugs from Different Therapeutic Groups in Surface Water and Wastewater. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2012**, *89*, 8–14. [\[CrossRef\]](#)
27. Helenkár, A.; Sebők, Á.; Záray, G.; Molnár-Perl, I.; Vasanits-Zsigrai, A. The Role of the Acquisition Methods in the Analysis of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Danube River by Gas Chromatography—Mass Spectrometry. *Talanta* **2010**, *82*, 600–607. [\[CrossRef\]](#)
28. Kosjek, T.; Heath, E.; Krbavčič, A. Determination of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAIDs) Residues in Water Samples. *Environ. Int.* **2005**, *31*, 679–685. [\[CrossRef\]](#)
29. Alygizakis, N.; Galani, A.; Rousis, N.I.; Aalizadeh, R.; Dimopoulos, M.A.; Thomaidis, N.S. Change in the Chemical Content of Untreated Wastewater of Athens, Greece under COVID-19 Pandemic. *Sci. Total Environ.* **2021**, 799. [\[CrossRef\]](#)
30. Wiegel, S.; Aulinger, A.; Brockmeyer, R.; Harms, H.; Löffler, J.; Reincke, H.; Schmidt, R.; Stachel, B.; von Tümpling, W.; Wanke, A. Pharmaceuticals in the River Elbe and Its Tributaries. *Chemosphere* **2004**, *57*, 107–126. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
31. Valcárcel, Y.; Alonso, S.G.; Rodríguez-Gil, J.L.; Maroto, R.R.; Gil, A.; Catalá, M. Analysis of the Presence of Cardiovascular and Analgesic/Anti-Inflammatory/Antipyretic Pharmaceuticals in River- and Drinking-Water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere* **2011**, *82*, 1062–1071. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Tamtam, F.; Mercier, F.; Le Bot, B.; Eurin, J.; Tuc Dinh, Q.; Clément, M.; Chevreuil, M. Occurrence and Fate of Antibiotics in the Seine River in Various Hydrological Conditions. *Sci. Total Environ.* **2008**, *393*, 84–95. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Madureira, T.V.; Barreiro, J.C.; Rocha, M.J.; Rocha, E.; Cass, Q.B.; Tiritan, M.E. Spatiotemporal Distribution of Pharmaceuticals in the Douro River Estuary (Portugal). *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 5513–5520. [\[CrossRef\]](#)
34. Kokoszka, K.; Wilk, J.; Felis, E.; Bajkacz, S. Application of UHPLC-MS/MS Method to Study Occurrence and Fate of Sulfonamide Antibiotics and Their Transformation Products in Surface Water in Highly Urbanized Areas. *Chemosphere* **2021**, 283. [\[CrossRef\]](#)
35. Ciślak, M.; Kruszelnicka, I.; Zembrzuska, J.; Ginter-Kramarczyk, D. Estrogen Pollution of the European Aquatic Environment: A Critical Review. *Water Res.* **2023**, *229*, 119413. [\[CrossRef\]](#)
36. Rizzo, L.; Fiorentino, A.; Grassi, M.; Attanasio, D.; Guida, M. Advanced Treatment of Urban Wastewater by Sand Filtration and Graphene Adsorption for Wastewater Reuse: Effect on a Mixture of Pharmaceuticals and Toxicity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 122–128. [\[CrossRef\]](#)
37. Thomas, M.A.; Klaper, R.D. Psychoactive Pharmaceuticals Induce Fish Gene Expression Profiles Associated with Human Idiopathic Autism. *PLoS ONE* **2012**, *7*, e32917. [\[CrossRef\]](#)
38. Rastogi, A.; Tiwari, M.K.; Ghangrekar, M.M. A Review on Environmental Occurrence, Toxicity and Microbial Degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs). *J. Environ. Manag.* **2021**, *300*, 113694. [\[CrossRef\]](#)
39. IQVIA. The Global Use of Medicines 2023: Outlook to 2027. Available online: <https://www.iqvia.com/insights/the-iqvia-institute/reports/the-global-use-of-medicines-2022> (accessed on 28 May 2023).
40. European Centre for Disease Prevention and Control. *Antimicrobial Consumption in the EU/EEA (ESAC-Net)- Annual Epidemiological Report 2021*; European Centre for Disease Prevention and Control: Stockholm, Sweden, 2022.
41. PN-EN ISO 5667-6:2016-12; Water Quality—Sampling—Part 6: Guidelines for Sampling Rivers and Streams. Polish Committee for Standardization: Warsaw, Poland, 2016.
42. Oliveira, C.; Lima, D.L.D.; Silva, C.P.; Calisto, V.; Otero, M.; Esteves, V.I. Photodegradation of Sulfamethoxazole in Environmental Samples: The Role of PH, Organic Matter and Salinity. *Sci. Total Environ.* **2019**, *648*, 1403–1410. [\[CrossRef\]](#)

43. Puhlmann, N.; Olsson, O.; Kümmerer, K. Transformation Products of Sulfonamides in Aquatic Systems: Lessons Learned from Available Environmental Fate and Behaviour Data. *Sci. Total Environ.* **2022**, *830*, 154744. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. López-García, E.; Mastroianni, N.; Ponsà-Borau, N.; Barceló, D.; Postigo, C.; López de Alda, M. Drugs of Abuse and Their Metabolites in River Sediments: Analysis, Occurrence in Four Spanish River Basins and Environmental Risk Assessment. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *401*, 123312. [[CrossRef](#)]
45. Wang, Y.; Song, Z.; Zhang, L.; Dong, D.; Li, Z.; Sun, H.; Wang, L.; Guo, Z. Distribution and Photodegradation of Typical Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs in an Ice-Water System: Simulation of Surface Waters with an Ice Cover. *J. Clean. Prod.* **2023**, *402*, 136823. [[CrossRef](#)]
46. Li, S.; Huang, Z.; Wang, Y.; Liu, Y.-Q.; Luo, R.; Shang, J.-G.; Liao, Q.-J.-H. Migration of Two Antibiotics during Resuspension under Simulated Wind–Wave Disturbances in a Water–Sediment System. *Chemosphere* **2018**, *192*, 234–243. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 16.04.2023.
(miejsce i data)

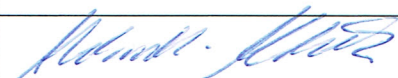
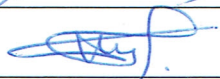
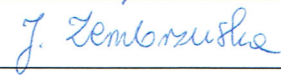
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznań by Non-Steroidal Anti-Inflammatory

Drugs and Antibiotics

Water -2023, 15, 2716_1-16

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	20 %	
Fasilate Uwimpaye	20 %	
Joanna Zembrzuska	5 %	
Joanna Antos	40 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	5 %	
Dobrochna Ginter- Kramarczyk	5 %	
Izabela Kruszelnicka	5 %	

Wkład doktoranta:

Zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki i wykonanie analiz dotyczących podstawowych parametrów jakości wody.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 06.04.2026.
(miejsce i data)

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

*Monitoring of Contamination of the Warta River in Poznań by Non-Steroidal Anti-Inflammatory
Drugs and Antibiotics*

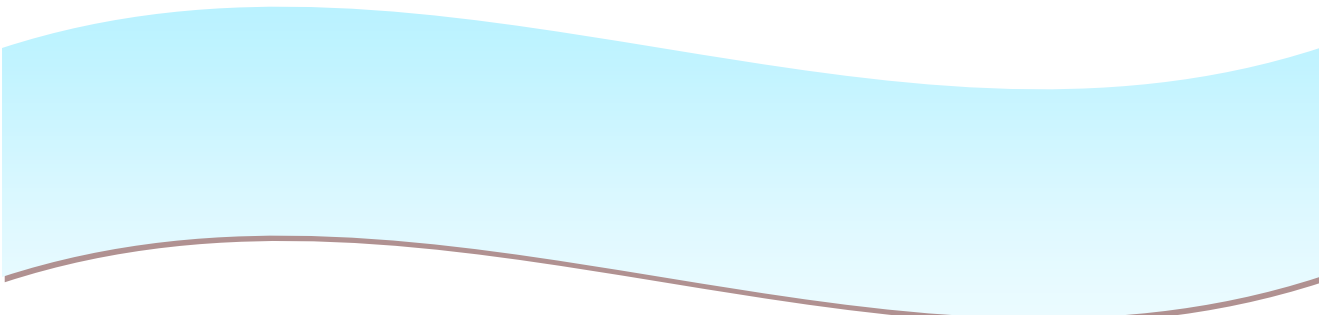
Water -2023, 15, 2716_1-16

DOI: 10.3390/w15152716

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	20 %	 PODPIS ZAUFANY JOANNA ANTOS 06.04.2026 13:23:50 GMT+0200 Dokument podpisany elektronicznie podpisem zaufanym
Fasilate Uwimpaye	20 %	
Joanna Zembrzuska	5 %	
Joanna Antos	40%	
Joanna Jeż- Walkowiak	5 %	
Dobrochna Ginter- Kramarczyk	5 %	
Izabela Kruszelnicka	5 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, wykonanie analiz i pomiarów.



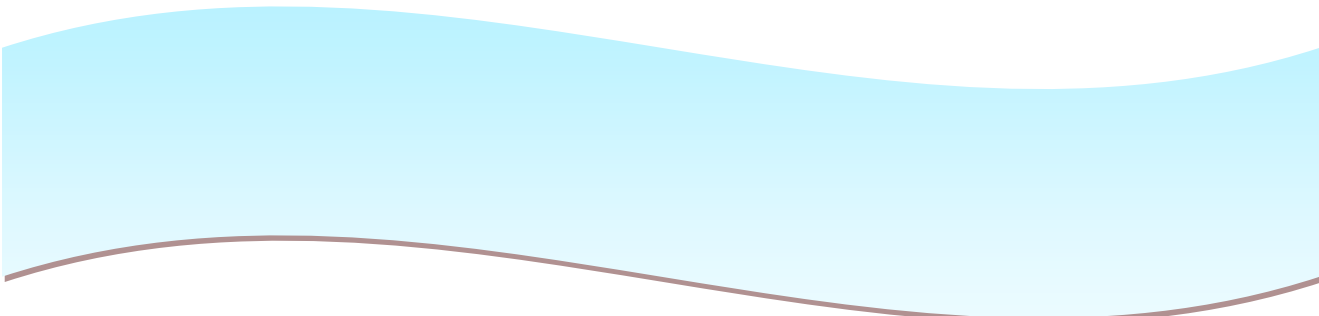
Załącznik A8

Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta





Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters

Aleksandra Makala^a, Fasilate Uwimpaye^a, Zbysław Dymaczewski^a, Joanna Jeż-Walkowiak^{a,*}, Agnieszka Strykowska^a, Dorota Cierniak^b, Vanessa Machnicka^b, Bogdan Wyrwas^b

^aInstitute of Environmental Engineering and Building Installations, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland, emails: joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl (J. Jeż-Walkowiak), zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl (Z. Dymaczewski), aleksandra.makala@doctorate.put.poznan.pl (A. Makala), fasilate.uwimpaye@doctorate.put.poznan.pl (F. Uwimpaye)

^bInstitute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Poland, emails: dorota.m.cierniak@gmail.com (D. Cierniak), vanessa.machnicka@wp.pl (V. Machnicka), bogdan.wyrwas@put.poznan.pl (B. Wyrwas)

Received 9 August 2023; Accepted 29 October 2023

ABSTRACT

Surfactants present in natural surface waters negatively affect the self-purification processes of water due to foaming, oxygen deficiency and eutrophication of water reservoirs. Consumed with water, they adversely affect human health. The purpose of the research conducted in the period from 2019 to 2022 was to determine the effectiveness of removing anionic and non-ionic surfactants in the process of artificial infiltration carried out at surface water intakes. The research was carried out on an experimental field installation located at the surface water infiltration intake. The experimental installation consisted of three metering wells (piezometers) located on the way between the infiltration pond and the collecting well. Water samples collected from the pond, from piezometers and from the well allowed to assess the change in concentrations of selected surfactants during the flow of water through the ground from the pond to the well. The analysis of the content of non-ionic surfactants was carried out by the method of iodobismutane determination with the final measurement of bismuth-thiourea (BiAS-thio) absorbance. A simplified method for the determination of anionic surfactants using methylene blue (MBAS) was used to measure the concentration of anionic surfactants. The presented studies carried out during the pandemic in 2019–2022 show a significant increase in the concentration of non-ionic surfactants in water collected from the infiltration pond. The presented research results indicate that artificial infiltration can be treated as a robust and effective barrier eliminating surfactants from treated water before the treatment plant technology. The main effect of surfactant removal occurs in the first section of the ground flow. Interpretation of the results allowed to conclude that the sediment layer at the bottom of the infiltration pond plays a major role in the removal of surfactants. Biodegradation is the main process responsible for the removal of non-ionic and ionic surfactants in the infiltration process.

Keywords: Water intake; Artificial infiltration; Anionic surfactants; Non-ionic surfactants; MBAS; BiAS-thio

1. Introduction

The use of surface-active substances based on natural ingredients is known since ancient times, while synthetic surfactants appeared in common use only in the middle of

the 20th century. In the early 1940s, the widespread of synthetic surfactants has been increased by making industrial and household products for example pesticides, detergents, and cosmetics [1–3]. Nowadays we can observe the continuous increase of the demand for surfactants by both households and industry.

* Corresponding author.

It is now well established that once surfactants reach water resources they can affect terrestrial and aquatic organisms as well as humans [4,5]. The prolonged effect of anionic and non-ionic surfactants on aquatic bodies generally appears at concentrations higher than 0.1 mg/L as stated [6–10]. According to numerous research, the effects of surfactant on aquatic life are notable and exposure in case of water organisms, mostly fish, may accelerate serum transaminases and alkaline acid phosphatase activity [11]. Afterwards they cause unfavorable effects on human health by producing inhibitors to various enzymes in their body. Furthermore, the growth of algae and other microorganisms is affected by discharge of surface-active agents in water as stated by the study of Yuan et al. [4]. On the other hand, the metabolites of non-ionic surfactants, especially alkylphenols, are recognized as dangerous because of high resistance to biodegradation, toxicity and strong estrogenic action [12–17].

Surface-active agents are among the common examples of amphiphilic molecules; they are soluble in both organic and water solution, which allows them to reduce surface tension, and hence be used in the cleaning and laundry. The molecular structure of surfactants consists of two parts, namely hydrophilic and lipophilic groups that are bonded in a single molecule [4,18–23]. The biggest group of the produced surfactants are anionic compounds, which cover almost 50% of the total global production – they are used as foaming agents, emulsifiers, antistatic agents and dispersants whereas the non-ionic are mostly toxic [4]. The share of the non-ionic surfactants is approx. 30% and still rising.

Studies over the past two decades have provided important information on how every year Western Europe has become the greatest user of detergents and softener products with 4.2 and 1.2 million tons, respectively [24,25]. Moreover, previous researches have shown that in 2000, the annual production of surfactants worldwide was 7 million tons [25], while over the past 6 y, there has been a dramatic increase of production by approx. two times as reported by Johnson et al. [26] and Chen et al. [27]. Numerous scientific reports confirm the presence of surfactant residues in surface and even groundwaters [13,28,29].

Many, especially large, water treatment plants work on the basis of a multi-barrier approach, which is able to ensure a high degree of operational safety in removing biological and chemical contaminants from water during both normal operation and emergency situations [30–32]. However, the most commonly used simple processes for surface water treatment are usually ineffective with respect to micropollutants, especially those belonging to the group of contaminants of emerging concern (CEC) [30,33,34]. An effective method of removing CEC from water is the adsorption process. It allows to achieve a high degree of removal of contaminants, but the effectiveness depends on the type of adsorbent and parameters such as pH and contact time [35–38].

To deal with surfactants removal, combined advanced treatment method (e.g., membrane filtration and advanced oxidation process) became a promising solution to micropollutants removal [39,40]. However, the operational cost of using both methods is high. Based on numerous scientific research, the combination or alternative treatment methods are a compromising solution [41–43].

Artificial infiltration is a promising alternative and effective method for improving some physical, chemical, and biological characteristics of surface water due to non-use of additional reagents; it is an underground process that uses soil media for treatment [44–47]. Artificial infiltration is a very effective and sustainable method of surface water treatment worldwide [48,49].

During the infiltration process, surface water enters aquifers through recharge, thus reducing or removing different physico-chemical parameters such as turbidity, colour, organic matters and microbiological parameters, as a result it became an efficient measure for turbidity removal as has proven by numerous researchers [31,32,48,50,51] and it was also confirmed that total and fecal coliforms were decreased or eliminated by infiltration [52,53]. The time of water passage through the ground causes water retention lasting a few or even a dozen weeks. The temperature of water is more stable throughout the year. The water quality is more averaged throughout the whole year. The technology based on infiltration processes is much simpler than that used in systems for typical surface water. It usually consists of only processes typical for groundwater treatment.

Different geochemical, biological, and hydrologic factors influence the efficiency of artificial infiltration. Seepage velocity of water and the concentration of pollutants should be taken into account during evaluation of the artificial infiltration development due to the huge difference between concentration of filtered water and their patterns [54]. The composition of surface water after infiltration becomes similar to the quality of groundwater. Penetrating into the ground, water has to pass the layer of sediment formed at the bottom of infiltration ponds, usually a few centimetres thick. The sediment is a natural mineral and biological membrane where mechanical filtration, ion exchange, adsorption and biological processes take place causing retention of most heterogeneous contaminants [48,55]. Then water passes through aeration and saturation zones. Biochemical process, ion exchange or adsorption occur in the aeration zone resulting in the removal of organic matter and micropollutants. Afterwards, the concentration of organics and oxygen are diminished, autotrophic bacteria provide the process of biodegradation and the carbon dioxide concentration is increased. The variety of treatment processes occurring during infiltration allow for the removal of different contaminants, including CEC.

2. Goal of the research

The aim of the research conducted in the period from 2019 to 2022 was to determine the effectiveness of the removal of anionic and non-ionic surfactants in the process of artificial infiltration carried out in surface water intakes.

The goal of the research and interpretation of the results was also to determine the nature of the processes that reduce the concentration of surfactants in water infiltrating through the ground.

Analysis of changes in the quality of the intake water in the context of the surfactant content would allow to determine whether artificial infiltration can be the first, reliable and effective barrier in the water treatment system.

The aim of the study was establishing the correlation of surfactant removal with other water quality parameters.

The additional goal of presented research was to refer to the impact of the pandemic on the concentration of surfactants in natural waters.

3. Materials and methods, experimental installation

The research was carried out on an experimental field installation located at an infiltration intake of surface water. The intake is located at Warta River in Poland.

The water collected in the intake mostly comes from infiltration ponds (70%). The riverbank infiltration supplies the intake with 20%. The rest 10% come from groundwater reservoir [56].

The experimental installation consists of 5 measuring points including: infiltration pond, three metering wells (piezometers) – marked as PP-1, PP-2 and PP-3 and the deep well S-48. The cross-section of the infiltration path is shown in Fig. 1 [45]. The metering points form a line perpendicular to the edge of the pond and to the line of the collecting wells. Landform and the forest influenced the exact position of the PP1, PP2 and PP3 metering wells thus the distances between the piezometers are not equal. The depth of piezometers is correlated with the infiltration water level in the ground.

The distance between the pond's bank and each of the measuring points is given in Table 1.

The water samples were collected monthly since January 2019 until September 2022. The chemical analyses of water samples were carried out in the laboratory of the Institute of Environmental Engineering and Building Installations and the Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry at the Poznań University of Technology, Poland.

3.1. Simplified MBAS method procedure to determine anionic surfactants

In order to conduct the determination, 250 mL of the filtered sample, which contained anionic surfactants, was placed in a 500 mL separating funnel, then 5 mL of an acid

Table 1

Distance of measuring points from the bank of the pond

Sampling points (Fig. 1)	Distance from pond's bank (m)
PP-1	18.00
PP-2	45.50
PP-3	62.90
S-48 well	85.90

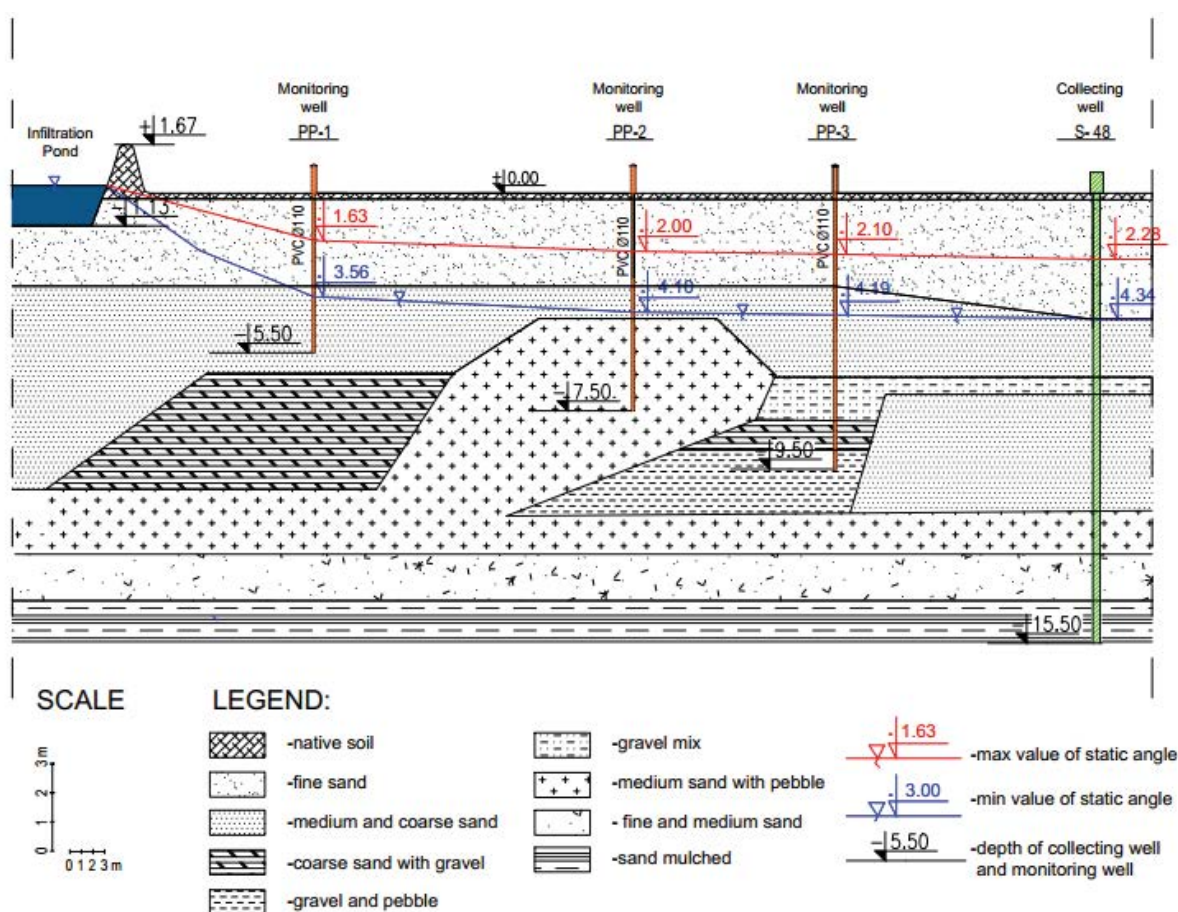


Fig. 1. Cross-section of the infiltration path [45].

solution of methylene blue (0.65 g of methylene blue and 6.5 mL of sulfuric acid with a density of 1.84 g/mL, made up to 1 L with demineralized water was added) and 10 mL of chloroform [57,58]. The funnel was shaken for 5 min and the phases were allowed to separate. The lower chloroform layer was filtered through filter paper into a glass measuring cuvette. Absorbance was measured using a spectrophotometer at wavelength $\lambda_{\max} = 652 \text{ nm}$ with respect to chloroform. The LOD method has a detection limit of $1.38 \mu\text{g}$ in a sample and a LOQ limit of quantification of $4.13 \mu\text{g}$ in a sample. The results were reported relative to the reference anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate. The general scheme of the method is shown in Fig. 2.

The precision of determinations of the simplified MBAS method was determined for model samples (at the level of 10 and $50 \mu\text{g}$ of sodium dodecylbenzenesulfonate in the sample) and environmental samples for water from the Warta River. The results are listed in Tables 2–4. The relative standard deviation – RSD value included in tables is expressed by Eq. (1):

$$\text{RSD} = \left[\frac{\text{SD}}{x} \right] \times 100\% \quad (1)$$

where: SD – standard deviation and x – mean.

3.2. BiAS-thio procedure for the determination of non-ionic surfactants

The content of non-ionic surfactants in surface waters is generally not high, therefore SPE columns were used to

isolate and concentrate them. A 200 mL sample of filtered surface water was passed through an SPE column (Supelco Discovery DSC-18 LT, 6 mL), then the adsorbed non-ionic surfactants were eluted from the bed with 8 mL of methanol, which was evaporated in quartz beakers at 70°C . The modified BiAS-thio (bismuth active substances) method was used for determination of non-ionic surfactants. The method is based on the formation of an oxyethylate precipitate using the Dragendorff's reagent which, after washing with glacial acetic acid, dissolves in an acidic thiourea solution and is subjected to spectrophotometric determination of bismuth as an equivalent of non-ionic surfactants. Approximately 1 mL of the solution including non-ionic surfactants and 1 mL of the modified Dragendorff reagent

Table 2
Results of the determination of anionic surfactants precision by the simplified MBAS method for a model sample containing $10 \mu\text{g}$ of sodium dodecylbenzenesulfonate in the sample

Lp.	Absorbance	Content in the sample (μg)
1	0.19126	9.98
2	0.19165	10.00
3	0.19221	10.03
4	0.20026	10.45
5	0.22195	11.58
Average		10.52
Standard deviation		0.74
Relative standard deviation of the RSD		7.04%

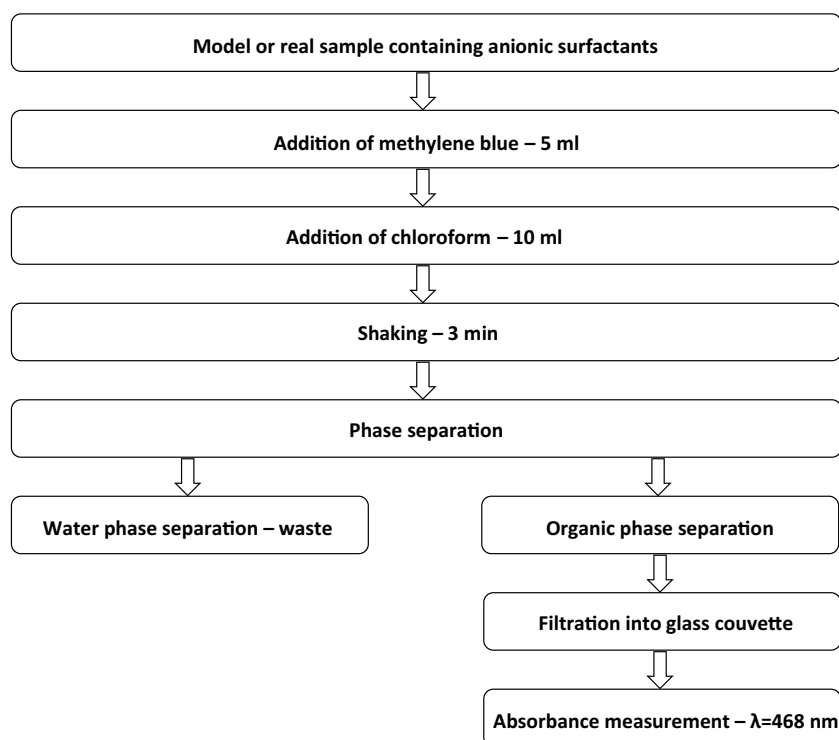


Fig. 2. Scheme of the simplified MBAS method for the determination of anionic surfactants.

were introduced into centrifuge tubes. Next, the tubes were centrifuged (type 352 MPW, 12,000 rpm for 5 min). After precipitation and separation of the oxyethylate precipitate using the modified Dragendorff reagent, the solution was decanted, and the orange precipitate was rinsed 3 times using 1 mL of glacial acetic acid in order to remove the residual Dragendorff reagent. The precipitate was dissolved in 2 mL of the dissolving-complexing solution (15% solution of thiourea in 1 M HNO_3) and placed in 1 cm glass cuvette. Absorbance was measured for $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ against demineralized water. The results were calculated using a non-ionic surfactant model – Triton X-100 [47–50]. The LOD method has a limit of detection of $1.54 \mu\text{g}$ per sample and the LOQ limit of quantification is $4.59 \mu\text{g}$ per sample. The general scheme of the method is shown in Fig. 3.

The precision of the determination of the BiAS-thio method was determined for model samples (at the level of 10 and $50 \mu\text{g}$ of Triton X-100 in a sample) and environmental samples for water from the Warta River). The results are listed in Tables 5–7.

The effect of the infiltration process on organic contaminants removal was evaluated based on the following parameters: chemical oxygen demand with potassium permanganate (COD-KMnO_4) and total organic carbon (TOC). The TOC analyses were done using the Multi N/C® 3100, Analytik Jena, Germany apparatus and MultiWin

software. The other water quality parameters were analysed in accordance with Standard Methods.

During the research, the retention time of infiltrating water in the ground was evaluated. The basis for determining the retention time were cyclic temperature measurements of water at measurement points. Temperature of water was measured every 2 weeks.

4. Results, interpretation and discussion

During the research period from 2019 until 2022 the raw water quality in the infiltration pond was constantly monitored. The water samples were collected every month. The values of selected water quality parameters including surfactants are presented in Table 8 as averages and the range (minimum and maximum).

During the entire research period from January 2019 until September 2022, analytical series for surfactant analysis were carried out. The obtained concentration values of anionic and non-ionic surface-active agents are listed in Table 9.

The values of chemical oxygen demand with potassium permanganate used as chemical oxidant (COD-KMnO_4) and the dissolved oxygen concentration are presented in Table 10. The values COD-KMnO_4 indicate the concentration of organic compounds in the collected water samples. Results presented in tables are the averages values calculated from two independent analyses.

Table 3

Results of the determination of anionic surfactants precision by the simplified MBAS method for a model sample containing $50 \mu\text{g}$ of sodium dodecylbenzenesulfonate in the sample

Lp.	Absorbance	Content in the sample (μg)
1	0.95354	49.77
2	0.97052	50.65
3	0.9788	51.09
4	0.99071	51.71
5	1.0052	52.46
Average		51.48
Standard deviation		0.79
Relative standard deviation of the RSD		1.53%

Table 5

Precision results of the determination of non-ionic surfactants by the BiAS-thio method for a model sample containing $10 \mu\text{g}$ of Triton X-100 in the sample

Lp.	Absorbance	Content in the sample (μg)
1	0.12288	9.78
2	0.12545	9.99
3	0.12745	10.15
4	0.13069	10.41
5	0.13248	10.55
Average		10.27
Standard deviation		0.25
Relative standard deviation of the RSD		2.45%

Table 4

Results of the precision of determination of anionic surfactants by the simplified MBAS method for environmental samples (water from the Warta River)

Lp.	Sample volume (mL)	Absorbance	Absorbance after blanking	Content in the sample (μg)	Concentration ($\mu\text{g/L}$)
1	250	0.15644	0.13799	7.20	28.81
2	250	0.15854	0.14009	7.31	29.25
3	250	0.16223	0.14378	7.50	30.02
4	250	0.16562	0.14717	7.68	30.72
5	250	0.17673	0.15828	8.26	33.04
Average				30.76	
Standard deviation				1.64	
Relative standard deviation of the RSD				5.33%	

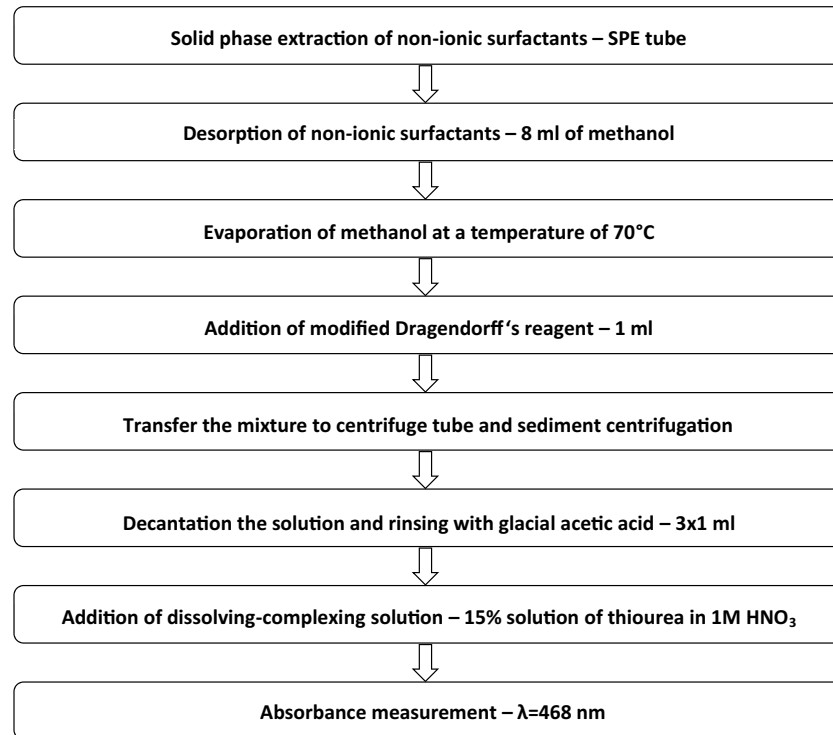


Fig. 3. Scheme of the BiAS-thio method for the determination of non-ionic surfactants from surface water samples.

Table 6

Precision results of the determination of non-ionic surfactants by the BiAS-thio method for a model sample containing 50 µg of Triton X-100 in the sample

Lp.	Absorbance	Content in the sample (µg)
1	0.59352	47.25
2	0.61718	49.14
3	0.62682	49.91
4	0.62982	50.14
5	0.64768	51.57
Average		50.19
Standard deviation		1.01
Relative standard deviation of the RSD		2.02%

The interpretation of the research results presented in this study included:

- determination of the retention time in the soil by the method of cyclic measurements of the temperature of infiltrating water,
- assessment of the effects of artificial infiltration in terms of anionic and non-ionic surfactants removal,
- biodegradation vs. adsorption classification evaluated using the Eberhardt, Madsen, Sontheimer (EMS) method.

4.1. Infiltration retention time

Analysis of changes of water temperature in soil throughout the infiltration route allowed to determine the infiltration time between the measuring points. Water which infiltrated in the soil flows in time determined by

Table 7

Precision results of non-ionic surfactant determinations for an environmental sample (water from the Warta River)

Lp.	Sample volume (mL)	Absorbance	Absorbance after blanking	Content in the sample (µg)	Concentration (µg/L)
1	200	0.49437	0.45970	36.60	183.00
2	200	0.49546	0.46079	36.69	183.44
3	200	0.49736	0.46269	36.84	184.19
4	200	0.50138	0.46671	37.16	185.79
5	200	0.50354	0.46887	37.33	186.65
Average				185.02	
Standard deviation				1.47	
Relative standard deviation of the RSD				0.79%	

Table 8
Water quality of infiltration pond during the research period

Parameters	Units	Maximum	Minimum	Average
pH	–	8.97	7.15	8.05
Orthophosphates	mg·P/L	1.10	0.00	0.16
Nitrate	mg·NO ₃ /L	6.57	0.00	0.85
Nitrite	mg·NO ₂ /L	0.65	0.02	0.24
Ammonium	mg·NH ₄ /L	1.04	0.07	0.42
Total organic carbon	mg/L	11.69	3.92	7.50
Turbidity	NTU	19.10	0.67	4.07
COD-KMnO ₄	mg·O ₂ /L	10.70	5.70	8.15
Colour	mg·Pt/L	62.08	20.72	37.05

Table 9
Anionic (AS) and non-ionic (NS) surfactants' concentration (µg/L) in all sampling points

Series No.	Date	Pond		PP-1		PP-2		PP-3		S-48	
		AS	NS	AS	NS	AS	NS	AS	NS	AS	NS
1	18.01.2019	25.58	36.17	15.18	16.82	12.42	14.96	8.42	4.85	13.61	13.13
2	01.03.2019	43.50	100.47	10.36	98.33	17.20	91.97	14.23	83.8	11.44	92.83
3	15.03.2019	39.51	28.50	26.46	9.88	26.1	6.91	22.89	8.04	18.00	7.7
4	09.04.2019	57.91	50.65	27.07	34.21	36.7	31.13	35.49	27.51	30.17	21.81
5	16.04.2019	66.20	53.09	25.95	17.04	29.02	12.08	25.19	8.88	x	x
6	14.05.2019	64.57	50.04	28.03	1.40	28.85	11.56	31.04	4.09	35.37	2.48
7	05.06.2019	49.90	50.18	25.56	4.90	30.00	5.01	30.67	7.08	29.24	8.64
8	09.07.2019	34.20	50.29	14.30	8.46	20.59	3.80	20.71	5.27	20.06	16.58
9	27.08.2019	44.04	87.90	13.55	12.13	19.52	13.78	17.98	11.40	27.21	26.24
10	23.09.2019	54.83	57.36	20.96	15.31	22.50	20.24	24.42	17.37	27.49	21.83
11	28.10.2019	24.71	78.71	17.29	7.14	17.40	7.64	15.07	7.51	17.83	10.71
12	26.11.2019	26.98	58.05	14.19	25.36	16.36	22.01	16.89	17.36	17.75	34.81
13	16.12.2019	34.21	66.70	14.90	12.93	11.73	13.53	17.34	15.08	19.91	23.13
14	08.01.2020	33.00	55.20	12.73	30.43	18.36	16.85	22.49	31.26	23.37	31.83
15	04.03.2020	39.12	73.05	16.63	44.18	20.53	26.92	19.19	25.91	21.34	53.02
16	26.05.2021	35.29	116.22	21.43	50.64	19.99	38.22	18.55	32.52	17.40	32.33
17	21.06.2021	35.63	96.23	17.73	42.75	15.84	39.89	15.09	30.80	15.59	36.58
18	27.07.2021	39.37	80.09	19.18	51.12	20.47	31.35	18.42	30.34	10.19	26.84
19	24.01.2022	x	x	17.54	55.02	16.35	45.21	15.30	36.16	14.35	45.95
20	07.03.2022	32.17	119.28	18.78	51.21	17.33	42.44	15.50	35.60	14.66	31.74
21	04.04.2022	64.68	191.70	38.64	112.1	35.44	90.43	35.72	79.88	35.70	88.86
22	16.05.2022	29.22	149.88	19.78	66.52	18.99	65.32	18.09	52.19	17.65	57.58
23	21.06.2022	39.22	117.38	22.87	59.33	19.74	53.48	25.56	50.61	21.61	51.28
24	22.07.2022	29.19	102.73	19.59	49.63	17.37	47.29	15.30	42.46	17.06	45.02
25	12.09.2022	44.27	148.13	24.86	99.97	20.67	86.21	20.04	69.12	22.48	63.46

waves with the same temperature. The temperature was measured during the experiment at measuring points every 1–2 weeks. The graph that presents the temperature of the water measured at the measuring points is shown in Fig. 4. The graphs of temperature changes in time at each measurement point are sinusoidal. The distances between the curves' maxima (summer) and minima (winter) correspond to the times of travel of the wave of the same temperature and the same times of water flow between the measuring

points. The distances of the measuring points from the bank of the pond and the average time when the water overcomes this distance are presented in Table 11.

4.2. Assessment of the effects of artificial infiltration in terms of anionic and non-ionic surfactants removal

The artificial infiltration creates the treatment conditions similar to slow sand filtration. During the passage of

Table 10
COD-KMnO₄ values and oxygen concentrations in all sampling points at the time of research

Date	Pond		PP-1		PP-2		PP-3		S-48	
	COD (mg/L)	Oxygen (mg/L)	COD (mg/L)	Oxygen (mg/L)	COD (mg/L)	Oxygen (mg/L)	COD (mg/L)	Oxygen (mg/L)	COD (mg/L)	Oxygen (mg/L)
15.01.2019	6.8	12	5	4.5	5.1	4.2	4.8	1.2	4.1	1
3.02.2019	7.41	10.4	5.21	6.6	5.56	4.4	4.05	2.4	4.98	1.6
19.03.2019	8.8	12	5.5	4.4	5	6	4.5	2	4.7	0.8
16.04.2019	8.2	8.2	5.2	5.2	5	5	5	5	–	1
5.06.2019	8.6	6.2	4.8	1.4	4.6	1	6.1	0.6	4.5	0.8
9.07.2019	8.35	4.8	8.9	1	5.25	0.8	5.15	0.8	5.6	1
27.08.2019	10.1	7.1	4.45	1.56	4.95	0.6	5.5	1.6	5.2	1.2
23.09.2019	8.55	12.6	4.1	1.7	5.1	1.5	5.15	1.4	4.95	1.2
28.10.2019	9.7	5.2	2.6	1.2	4.5	1	4.4	1.1	12	0.8
26.11.2019	5.8	9.5	3.4	1.2	3.7	0.6	4.45	0.7	5.2	1.1
16.12.2019	6.2	12	3.2	1.4	3.5	0.8	3.8	0.8	4.7	1.6
8.01.2020	5.7	13	2.8	1.8	2.8	1.1	3.4	1	3.9	1
4.03.2020	8.5	14	2.5	1	2.6	0.6	2.9	0.2	3.7	1
26.05.2021	9.9	7.6	5.1	2.3	5.5	4	6.6	2.8	5.8	1.4
21.06.2021	10.7	6.4	5.9	1	5.4	1.2	5.8	0.8	5.5	3
27.07.2021	10.0	8.2	5.2	0.6	4.9	1	5.4	1.2	5.3	0.6
24.01.2022	–	–	6.1	–	5.3	–	5.5	–	5.2	–
7.03.2022	–	10.6	–	4	–	4.4	–	4.6	–	0.8
4.04.2022	–	9.4	–	2.7	–	5.5	–	3.1	–	1.4
16.05.2022	10.6	10.2	6.7	1.98	5.7	3.66	6.1	2.13	5.4	3.3
21.06.2022	8.4	3.17	6.2	0.34	5.75	0.34	5.6	0.1	5.8	2.25
12.07.2022	9.3	4.3	7.15	0.32	6.8	0.53	6.6	0.63	6.3	0.22
12.09.2022	8.3	–	5.2	–	3	–	4.3	–	3.7	–

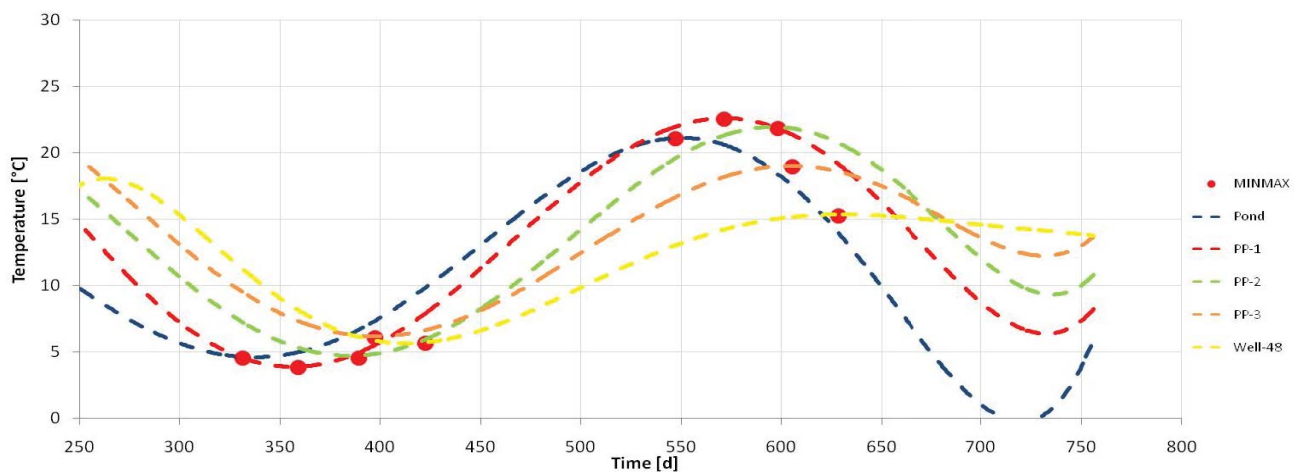


Fig. 4. Temperature changes in the sampling points during the research period from October 2018 to March 2020 [55].

water, the biological, physical and chemical processes occur in the ground. The main role is played by biodegradation, filtration, adsorption and ion exchange [45,55,59,61–63].

The surfactant concentration results presented in Table 10 were collected over a long period of time from January 2019 to September 2022 corresponding with the pond operation cycles. At that time, the Covid-19 pandemic

began. Safety rules applied in water supply systems in Poland caused interruptions in water sampling from the field installation. Stricter hygiene requirements at the intake meant that no one from outside the waterworks could stay at the intake area and therefore sampling and chemical analyzes could not be performed and regular monthly water sampling at the water intake was not possible. This

resulted in the division of all set of results (January 2019 to September 2022) into the following 3 periods of time creating 3 measurement series listed below in which samples for analysis were taken almost regularly:

- Serie 1: 15.01.2019 - 4.03.2020 - before pandemic,
- Serie 2: 26.05.2021 - 27.07.2021 - beginning the pandemic,
- Serie 3: 24.01.2022 - 12.9.2022 - late phase of pandemic.

The average concentrations of surfactants in the infiltration pond for selected series are presented in Fig. 5.

The values presented in the graph indicate that there was a significant increase in the concentration of non-ionic surfactants in the infiltration pond during the pandemic. The infiltration pond is supplied directly from the Warta River, therefore, an increase in the concentration in the pond indicates an increase of surfactants in the natural water supplying the infiltration intake.

The increase in the concentration of surfactants was and is caused by the increased consumption of cleaning agents in order to maintain hygiene related to the prevention of Covid-19. Anionic and non-ionic surfactants are toxic to some strains of bacteria and algae and are therefore used as an active ingredient in disinfecting preparations. These conclusions are consistent with the data regarding the increase in the production of surfactants in Poland and in Europe [60].

The presented data indicate a much greater increase in the concentration of non-ionic surfactants compared to anionic ones. This phenomenon can be explained by a greater increase in the production of cleaning agents with

non-ionic detergents or better biodegradability of anionic detergents, which are much more effectively removed at wastewater treatment plants.

The surfactants present in the water in the infiltration pond at the intake are subject to the infiltration process during which biological, chemical and physical processes take place, causing their concentration to decrease as the water flows through the ground.

The relationships between the surfactants concentrations and the infiltration distance for each sampling date are presented in Figs. 6 and 7. The values shown in these graphs take into account the flow time of water in the ground.

The average concentrations of the tested surfactants determined in all 3-research series at given measuring points are presented in Fig. 8.

It is visible that the most effective removal of both anionic and non-ionic surfactants occurred in the first part of the infiltration path between the pond and the monitoring well PP-1 (Figs. 6–8). To quantify the results of infiltration with respect to the reduction of surfactant content, the removal efficiency of anionic and non-ionic surfactants was calculated. The results presented in Table 12 show the pond water temperature and total efficiency of surfactants removal for a given sampling data achieved in the whole distance (from pond to the well S-48, named E-total). The efficiency was calculated according to Eq. (2):

$$E_{\text{total}} = \frac{C_{\text{average pond}} - C_{\text{average S48}}}{C_{\text{average pond}}} \times 100\% \quad (2)$$

where $c_{\text{average pond}}$ – average concentration of surfactant in water from the infiltration pond for each series, $c_{\text{average S48}}$ – average concentration of surfactant in water from well S-48 for each series.

The effectiveness of anionic and non-ionic surfactants removal for the whole distance (E-total) from the pond to the collecting well are presented in Table 12. The relationship of E-total value and pond water temperature during all research is presented in Fig. 9. The total effect of removal of anionic and non-ionic surfactants is correlated with temperature. The total removal of analysed surfactants increases with the increase of water temperature. This correlation indicates the possible significant role of biodegradation in the removal of the surfactants from the infiltrating water.

The first phase of water purification in the process of artificial infiltration occurs during the flow of water through sediment layer formed at the bottom of infiltration ponds. This layer is usually characterized by a thickness of a few centimetres. The sediment is a natural mineral and biological membrane at which filtration, ion exchange, adsorption and biological processes occur and the majority of contaminants are separated [33,56]. The values presented in Table 8 as well as Figs. 6–8 indicate that the first part of the infiltration distance is crucial for removal of surfactants. The role of the first distance from the pond to the PP-1 well is more visible in case of anionic surfactants than non-ionic surfactants. Then, water passes through aeration and saturation zones where further biodegradation and adsorption

Table 11
Distance of measuring points from the bank of the pond and retention time

Sampling points (Fig. 1)	Distance from pond bank (m)	Retention time (d)
PP-1	18.00	26.0
PP-2	45.50	54.5
PP-3	62.90	62.0
S-48 well	85.90	86.0

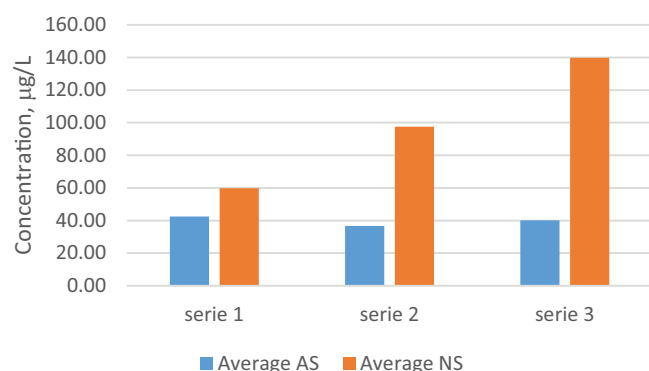


Fig. 5. Average concentrations of surfactants in infiltration pond during the research time from January 2019 to September 2022.

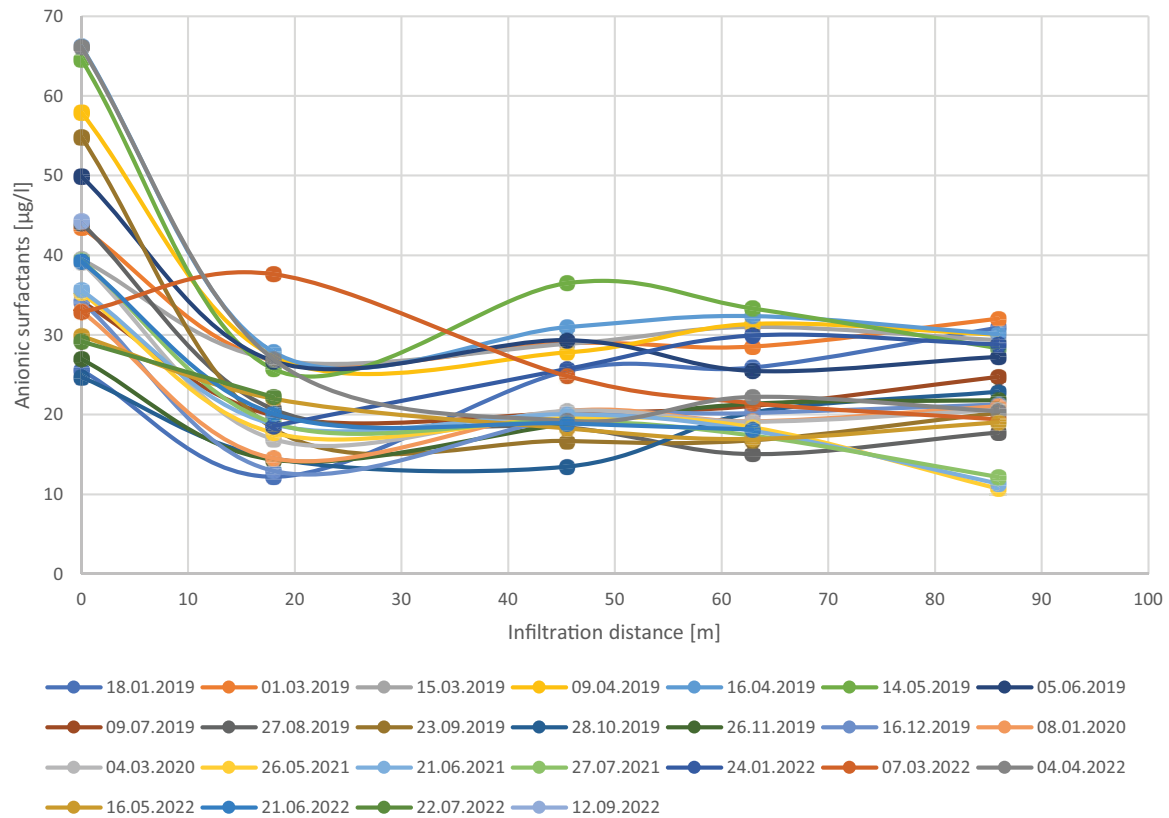


Fig. 6. Relationship between anionic surfactants concentration and infiltration distance.

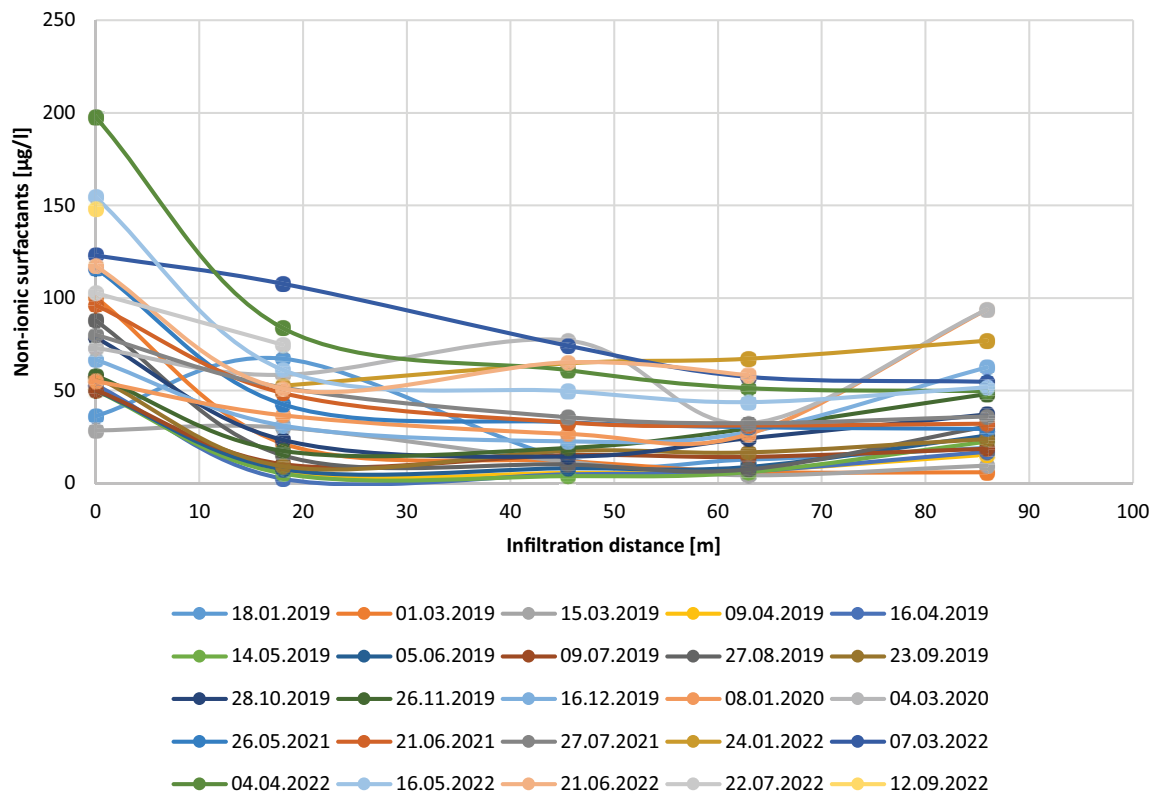


Fig. 7. Relationship between non-ionic surfactants concentration and infiltration distance.

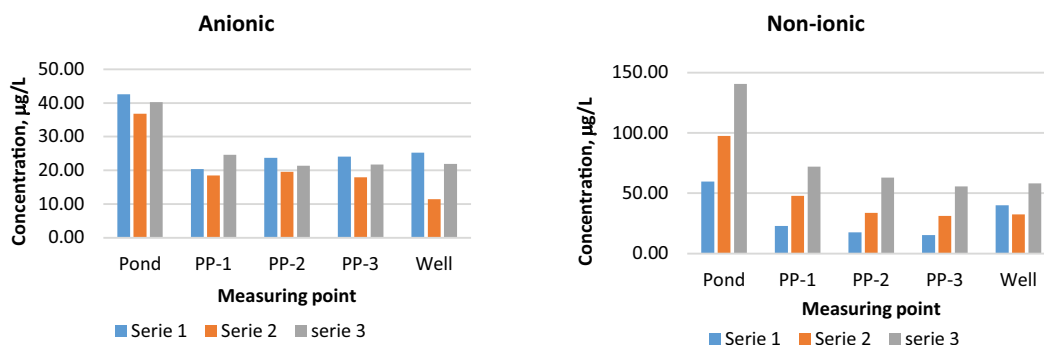


Fig. 8. Average concentrations of anionic and non-ionic surfactants determined in research series at given measuring point.

Table 12
Durfactant removal efficiency

Data	Temperature at the pond (°C)	Anionic E-total (%)	Non-ionic E-total (%)
18.01.2019	1.0	0.00	47.35
01.03.2019	4.0	26.38	94.19
15.03.2019	6.0	25.71	66.40
09.04.2019	11.9	48.13	69.57
16.04.2019	10.5	54.50	68.02
14.05.2019	12.4	56.08	55.05
05.06.2019	24.8	45.41	48.68
09.07.2019	18.0	27.69	62.91
27.08.2019	23.1	59.66	65.12
23.09.2019	14.3	63.14	58.36
28.10.2019	11.5	7.47	52.83
26.11.2019	5.5	19.17	17.13
16.12.2019	10.5	37.81	6.25
08.01.2020	2.2	36.14	0.00
04.03.2020	4.9	47.38	0.00
26.05.2021	14.4	69.56	74.71
21.06.2021	26.2	68.18	66.59
27.07.2021	21.2	69.10	55.09
07.03.2022	3.2	40.99	55.46
04.04.2022	5.5	69.09	74.88
16.05.2022	18.7	38.79	66.51

occurs. The aerobic environment favors further aerobic biodegradation of the organic matter. On the other hand, organic matter and other microelements may be adsorbed in the soil. Reducing the content of oxygen and organic substances in the infiltrating water allows autotrophic bacteria to carry out the biodegradation process and the concentration of carbon dioxide increases.

The above-mentioned processes which occur during the infiltration allow for the removal of different even emerging contaminants, including surfactants and pharmaceuticals [45,59,61]. The infiltration route might be then considered as a type of biological and chemical reactor. In the case of the described field installation, this reactor can be divided into sections corresponding to the water flow path to the subsequent measurement points. The field installation divides the infiltration route into 4 sections (reactors): pond-PP1; PP1-PP2; PP2-PP3, PP3-well. To determine whether sorption or biodegradation processes prevail in a given reactor, the EMS test was used. In this test, the coefficient S is calculated as a quotient of the decrease in the value of the chemical oxygen demand in the infiltrating water in the reactor - $\Delta\text{COD-KMnO}_4$ and the decrease in the concentration of dissolved oxygen - ΔO_2 on the same infiltration route. The value of the S coefficient indicates the dominance of one of the processes: adsorption or biodegradation as listed in Table 13 [61].

The classification of processes at each infiltration distance according to the EMS test is presented in Table 14. The values of the S coefficient, $\Delta\text{COD-KMnO}_4$ and ΔO_2 presented in the table show that the biodegradation process

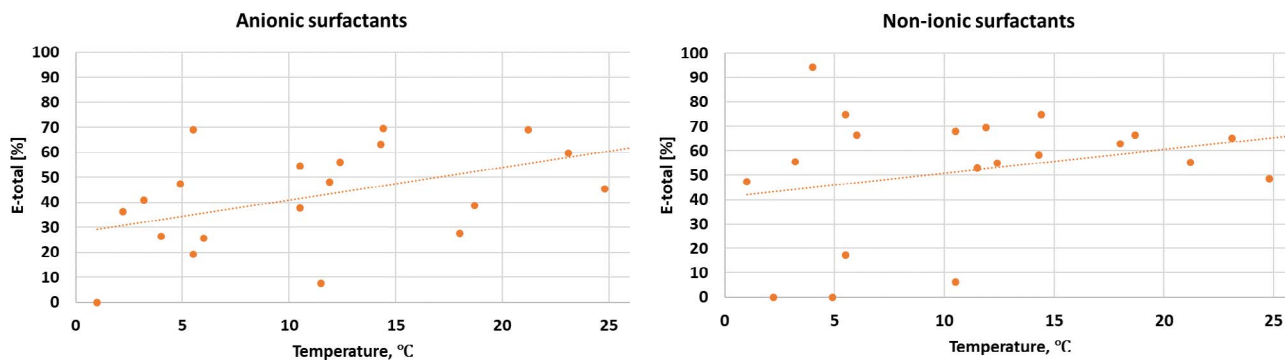


Fig. 9. Correlation between the removal of anionic and non-ionic surfactants and temperature.

Table 13
Classification of processes according to the EMS test

$S = 1$	Adsorption and biodegradation happen with identical intensiveness
$S < 1$	Biodegradation dominates
$S > 1$	Adsorption dominates
$S = 0, \Delta\text{COD-KMnO}_4 = 0, \Delta\text{O}_2 > 0$	Sorption and biodegradation processes stopped
S undetermined, $\Delta\text{COD-KMnO}_4 > 0, \Delta\text{O}_2 = 0$	Sorption present, biodegradation absent
$\Delta\text{COD-KMnO}_4 = 0, \Delta\text{O}_2 = 0$	Sorption and biodegradation absent

Table 14
Classification of processes at each infiltration distance according to the EMS test

Infiltration distance	$\Delta\text{COD-KMnO}_4$	ΔO_2	S	Classification
Pond-PP1	6.7	3.5	0.52	Biodegradation dominates
PP1-PP2	0	0.2	0	Sorption and biodegradation processes stopped
PP2-PP3	0.7	0	Undetermined	Sorption present, biodegradation absent
PP3-Well	0.3	0	Undetermined	Sorption present, biodegradation absent

dominates over adsorption in the first section of infiltration from the pond to PP1. This most likely occurs due to the greater oxygenation of the water. Under anaerobic conditions, biodegradation processes are limited. In the following sections the biodegradation does not occur and the process of adsorption dominates. The adsorption process is an effective method of removing CEC from water but its performance depends on the type of adsorbent and parameters such as temperature, pH and contact time [64,65]. The undoubted advantage is that adsorption is a physical process, which does not promote the formation of by-products that may be more toxic compared to the parent compounds [66–68].

It is noteworthy that the total removal efficiency of both types of surfactants in the infiltration process is comparable. It should be noted, however, that the concentration of non-ionic surfactants in the pond increased significantly during the pandemic and the efficiency of their removal remained at a comparable level (series 2 and 3). This indicates good conditions for the biodegradation of non-ionic surfactants in the infiltration process.

It should be noted that before the pandemic period anionic surfactants usually dominated in surface waters in comparison to non-ionic surfactants. In the first series of studies, the concentrations of both surfactants in the pond were comparable. Production of surfactants is steadily increasing, and production of non-ionic surfactants has begun to outperform anionic production especially within the pandemic period. Our studies also confirm this and show the dominant content of non-ionic surfactants (140 $\mu\text{g/L}$ on the average) compared to the average concentration of anionic surfactants (43 $\mu\text{g/L}$ in infiltration pond).

The majority of the commonly utilised anionic surfactants are relatively easily removed during pretreatment processes simultaneously with other pollutants. They are also readily biodegradable under aerobic conditions, resulting in low concentrations in the effluent from the wastewater treatment plant [69]. However, non-ionic surfactants, mainly oxyethylates, are only partially biodegradable by shortening their oxyethylene chain, which allows for the formation of

more stable and toxic products. These metabolites are characterised by significant activity which disrupts the hormonal balance due to their similarity to natural estrogens [17,70]. The fact also draws attention to the need for further analyzes to determine the possible formation of intermediate biodegradation products of the tested surfactants.

5. Conclusions

Increasing concentrations of surfactants in natural waters (surface and groundwaters) encourage research and development of methods for their removal [13,45,71]. Evaluation of the effectiveness of different methods for removing surfactants from water taken in for human consumption is important because of the insufficient removal of surfactants by commonly used wastewater treatment systems and formation of biodegradation metabolites, which are often much more hazardous for the environment than the parent pollutants. Usually, they are also more resistant to further biodegradation [70].

Presented studies carried out during the pandemic in 2020–2022 show a significant increase in the concentration of non-ionic surfactants in water taken from the infiltration pond. The research results presented here indicate that artificial infiltration can be treated as a robust and effective barrier for elimination of surfactants from treated water before the treatment plant technology. The interpretation of results allowed to establish the following conclusions:

- the development of the production of surfactants results in increased levels of such compounds in natural waters; this was visible especially during the pandemic in 2020–2022, when the concentration of non-ionic surfactants more than doubled,
- interpretation of the test results allowed to determine that the effectiveness of removal of anionic surfactants in the process of artificial infiltration ranged from 41% to 69% and in case of non-ionic surfactants from 33% to 67%; the total removal efficiency of both types of surfactants in the infiltration process is comparable,

- the results of the study of changes in the concentration of surfactants in relation to the length of the infiltration path indicate that the first sector of infiltration path is the most important; the major treatment effect occurs on the way from the pond to the first metering point – the PP-1 well; this can be associated with greater water oxygenation at the initial stage of infiltration, explained by the significance of the sediment layer of at the bottom of infiltration pond and because of greater oxygen content in the water at the initial stage of infiltration, further passage improves the quality of infiltrated water to a lower extent with respect to surfactants removal,
- the processes evaluation by EMS test showed that the processes of biodegradation prevail over the processes of adsorption at the first section of infiltration path from the pond to the metering well PP1; in further sectors of the infiltration route conditions for adsorption prevail and biodegradation processes stop; this means that in the processes of water purification, the initial high efficiency is associated with the presence of biological decomposition processes of organic pollutants in the first sector of the infiltration path. The effect of surfactants removal increases with the temperature, which is typical for the biodegradation processes.

The monitoring of micropollutants, including surfactants, in the environment and protecting against their migration to soil and water is very important from the point of view of water production [30,71]. Another concern is the proper monitoring of produced metabolites. The products of biodegradation may be toxic due to significant biological activity which disrupts the hormonal balance of organisms. The qualitative and quantitative characterisation of metabolites is a goal for future studies.

Acknowledgments

The research was financed from the PUT Research Project 01/13/SBAD/0913.

References

- [1] M.I. Levinson, 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, 2008, pp. 1–38.
- [2] CESIO Industry Statistics, European Committee of Surfactants and their Organic Intermediates, 2017, Available at: <https://www.cesio.eu/index.php/information-centre/industry-data> (Accessed 30 June 2019).
- [3] C. Cowan-Ellsberry, S. Belanger, P. Dorn, S. Dyer, D. McAvoy, H. Sanderson, D. Versteeg, D. Ferrer, K. Stanton, Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America, Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 44 (2014) 1893–1993.
- [4] C.L. Yuan, Z.Z. Xu, M.X. Fan, H.Y. Liu, Y.H. Xie, T. Zhu, Study on characteristics and harm of surfactants, J. Chem. Pharm. Res., 6 (2014) 2233–2237.
- [5] G. Könnicker, J. Regelmann, S. Belanger, K. Gamon, R. Sedlak, Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties, Ecotoxicol. Environ. Saf., 74 (2011) 1445–1460.
- [6] M.A. Lewis, Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment, Water Res., 25 (1991) 101–113.
- [7] M. Lechuga, M. Fernandez-Serrano, E. Jurado, J. Núñez-Olea, F. Ríos, Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms, Ecotoxicol. Environ. Saf., 125 (2016) 1–8.
- [8] F. Ríos, A. Fernandez-Arteaga, M. Fernandez-Serrano, E. Jurado, M. Lechuga, Silica micro- and nanoparticles reduce the toxicity of surfactant solutions, J. Hazard. Mater., 353 (2018) 436–443.
- [9] A. Shukla, S.P. Trivedi, Anionic surfactant, linear alkyl benzene sulphonate induced oxidative stress and hepatic impairments in fish *Channa punctatus*, Proc. Zool. Soc., 71 (2018) 382–389.
- [10] T. Cserati, E. Forgacs, G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, Environ. Int., 28 (2002) 337–348.
- [11] S.H. Venhuis, M. Mehrvar, Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water, Int. J. Photoenergy, 6 (2004) 115–125.
- [12] E. Jurado, M. Fernández-Serrano, J. Núñez-Olea, G. Luzón, M. Lechuga, Acute toxicity and relationship between metabolites and ecotoxicity during the biodegradation process of non-ionic surfactants: fatty-alcohol ethoxylates, nonylphenol polyethoxylate and alkylpolyglucosides, Water Sci. Technol., 59 (2009) 2351–2358.
- [13] G.G. Ying, Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, Environ. Int., 32 (2006) 417–431.
- [14] G. Buttiglieri, T.P. Knepper, Removal of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment: Conventional Activated Sludge Treatment, D. Barceló, M. Petrovic, Eds., Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 1–35.
- [15] D. Barceló, M. Petrovic, Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Removal Technologies, Vol. 5, Part S/2, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [16] S.K. Khetan, Endocrine Disruptors in the Environment, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2014.
- [17] S. Siddique, C. Kubwabo, S.A. Harris, A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women, Emerging Contam., 2 (2016) 204–219.
- [18] M.R. Porter, In: Handbook of Surfactants, 2nd ed., Blackie Academic & Professional Press, Springer, London, 1994.
- [19] M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, Removal of pharmaceutical compounds, nitromizadols, from waters by using the ozone/carbon system, Water Res., 42 (2008) 4163–4171.
- [20] H. Hidaka, T. Oyama, T. Horiuchi, T. Koike, N. Serpone, Photo-induced oxidative synergistic degradation of mixed anionic/cationic surfactant systems in aqueous dispersions. A detailed study of the DBS/HTAB system, Appl. Catal., B, 99 (2010) 485–489.
- [21] A.A. Sial, M.R. Shamsuddin, N.E. Rabat, M. Zulfiqar, Z. Man, A. Low, Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution, J. Cleaner Prod., 229 (2019) 232–243.
- [22] M.A. Aboulhassan, S. Souabi, A. Yaacoubi, M. Baudu, Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, Int. J. Environ. Sci. Technol., 3 (2006) 327–332.
- [23] Market Wired, Surfactants Market to Be Worth \$46.20 Billion by 2022: Grand View Research, Inc., 2017. Available at: <http://www.marketwired.com/press-release/surfactants-market-to-be-worth-4620-billion-by-2022-grandview-research-inc-2074859.htm> (Accessed 13 December 2017).
- [24] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, Arch. Ind. Hyg. Toxicol., 61 (2010) 95–110.
- [25] A. Pettersson, M. Adamsson, G. Dave, Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products, Chemosphere, 41 (2000) 1611–1620.
- [26] P. Johnson, A. Trybala, V. Starov, V. Pinfield, Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants, Adv. Colloid Interface Sci., 288 (2021) 102340, doi: 10.1016/j.cis.2020.102340.
- [27] Q. Chen, M. Tian, R. Kasomo, H. Li, H. Zheng, S. Song, H. Luo, D. He, Depression effect of Al(III) and Fe(III) on

- rutile flotation using dodecylamine polyoxyethylene ether as collector, *Colloids Surf., A*, 603 (2020) 125269, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125269.
- [28] R.I. Eggen, J. Hollender, A. Joss, M. Schäfer, C. Stamm, Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 7683–7689.
- [29] M. Lewis, D. Suprenant, Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 7 (1983) 313–322.
- [30] Y. Yu, Y.H. Choi, J. Choi, S. Choi, S.K. Maeng, Multi-barrier approach for removing organic micropollutants using mobile water treatment systems, *Sci. Total Environ.*, 639 (2018) 331–338.
- [31] R.R. Dash, J. Mehrotra, P. Kumar, T. Grischek, Lake bank filtration at Nainital, India, *Hydrol. J.*, 16 (2008) 1089–1099.
- [32] P.J. Dillon, M. Miller, H. Fallowfield, J. Hutson, The potential of riverbank filtration for drinking water supplies in relation to microcystin removal in brackish aquifers, *J. Hydrol.*, 266 (2002) 209–221.
- [33] S. Grünheid, G. Amy, M. Jekel, Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Res.*, 39 (2005) 3219–3228.
- [34] K. Dragon, J. Górski, R. Kruć, D. Drożdżyński, T. Grischek, Removal of natural organic matter and organic micropollutants during riverbank filtration in Krajkowo, Poland, *Water*, 10 (2018) 1457, doi: 10.3390/w10101457.
- [35] W.J. Weiss, E.J. Bouwer, R. Aboytes, M.W. LeChevallier, Ch.R. O'melia, B.T. Le, K.J. Schwab, Riverbank filtration for control of microorganisms: results from field monitoring, *Water Res.*, 39 (2005) 1990–2001.
- [36] I. Skoczko, J. Piekut, K. Ignatowicz, Efficiency of manganese removal from water in selected filter beds, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 1611–1619.
- [37] S. Kołaska, J. Jeż-Walkowiak, Z. Dymaczewski, Experiment in infiltration studies as a water treatment process, *E3S Web Conf.*, 59 (2018) 00015.
- [38] M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, T. Yoshinaga, Rapid determination of anionic surfactants by improved spectrophotometric method using methylene blue, *Anal. Sci.*, 15 (1999) 563–568.
- [39] J.L. Acero, F.J. Benitez, F.J. Real, E. Rodriguez, Elimination of selected emerging contaminants by the combination of membrane filtration and chemical oxidation processes, *Water Air Soil Pollut.*, 226 (2015) 139, doi: 10.1007/s11270-015-2404-8.
- [40] J.J. Rueda-Márquez, M.G. Pintado-Herrera, M.L. Martín-Díaz, A. Acevedo-Merino, M.A. Manzano, Combined AOPs for potential wastewater reuse or safe discharge based on multi-barrier treatment (microfiltration-H₂O₂/UV-catalytic wet peroxide oxidation), *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 80–90.
- [41] S. Sudhakaran, S. Lattemann, G.L. Amy, Appropriate drinking water treatment processes for organic micropollutants removal based on experimental and model studies—a multi-criteria analysis study, *Sci. Total Environ.*, 442 (2013) 478–488.
- [42] Z. Noorimotlagh, I. Kazeminezhad, M. Ahmadi, Z. Ramezani, Improved performance of immobilized TiO₂ under visible light for the commercial surfactant degradation: role of carbon doped TiO₂ and anatase/rutile ratio, *Catal. Today*, 348 (2019) 277–289.
- [43] S. Rebello, A.K. Asok, S. Mundayoor, M.S. Jisha, Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants, *Environ. Chem. Lett.*, 12 (2014) 275–287.
- [44] J. Filter, V. Zhiteneva, C. Vick, A.S. Ruhl, M. Jekel, U. Hubner, J.E. Drewes, Varying attenuation of trace organic chemicals in natural treatment systems – a review of key influential factors, *Chemosphere*, 274 (2021) 129774, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129774.
- [45] D. Cierniak, Z. Dymaczewski, J. Jez-Walkowiak, A. Makala, B. Wyrwas, Impact of artificial infiltration on removal of surfactants in surface water treatment process, *Desal. Water Treat.*, 199 (2020) 241–251.
- [46] B. Wyrwas, Methodological Aspects of Surfactant Biodegradation Under Laboratory and Environmental Conditions, PUT Publisher, Poznań, 2012.
- [47] K. Huszla, D. Cierniak, M. Wysokowski, B. Wyrwas, Non-biological methods for degradation non-ionic surfactants in the aquatic environment, *Chem. Ind.*, 97 (2018) 2022–2025.
- [48] M. Ronghang, A. Gupta, I. Mehrotra, P. Kumar, P. Patwal, S. Kumar, T. Grischek, C. Sandhu, Riverbank filtration: a case study of four sites in the hilly regions of Uttarakhand, India, *Sustainable Water Resour. Manage.*, 5 (2019) 831–845.
- [49] R.R. Dash, E.B. Prakash, P. Kumar, I. Mehrotra, C. Sandhu, T. Grischek, River bank filtration in Haridwar, India: removal of turbidity, organics and bacteria, *Hydrogeol. J.*, 18 (2010) 973–983.
- [50] K. Ghodeif, T. Grischek, R. Bartak, R. Wahaab, J. Herlitzius, Potential of riverbank filtration (RBF) in Egypt, *Environ. Earth Sci.*, 75 (2016) 1–13.
- [51] M. Shamrukh, A. Abdel-Wahab, Water Pollution and Riverbank Filtration for Water Supply Along River Nile, Egypt, Published in: *Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries*, Dordrecht, Springer, 2011, pp. 5–28.
- [52] A.K. Abdella Ahmed, T.F. Marhaba, Review on riverbank filtration as an in situ water treatment process, *Cleaner Technol. Environ. Policy*, 19 (2017) 349–359.
- [53] I. Skoczko, *Water Filtration in Theory and Practice*, PAN Publishing, Series of Monographs of Environmental Engineering Committee, Warsaw, 2019.
- [54] A. Hoffmann, G. Gunkel, Bank filtration in the sandy littoral zone of Lake Tegel (Berlin): structure and dynamics of the biological active filter zone and clogging processes, *Limnologia*, 14 (2011) 10–19.
- [55] A. Makala, Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, A. Strykowska, J. Zembrzuska, Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during treatment of surface water, *Energies*, 14 (2021) 8406, doi: 10.3390/en14248406.
- [56] J. Jeż-Walkowiak, A. Makala, B. Mądrecka-Witkowska, M. Michałkiewicz, N. Kolwicz, Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake, *Desal. Water Treat.*, 226 (2021) 62–76.
- [57] B. Wyrwas, A. Zgoła-Grześkowiak, A new iodobismuthate method with a low volume filtration device as a new tool for the determination of microgram oxyethylate amounts, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 52 (2015) 213–218.
- [58] B. Wyrwas, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, A. Szulc, P. Cyplik, W. Białas, A. Szymański, A. Holderna-Odachowska, Utilization of Triton X-100 and polyethylene glycols during surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel, *J. Hazard. Mater.*, 197 (2011) 97–103.
- [59] M. Biel-Maeso, C. Gonzalez-Gonzalez, P.A. Lara-Martin, C. Corada-Fernandez, Sorption and degradation of contaminants of emerging concern in soils under aerobic and anaerobic conditions, *STOTEN*, 666 (2019) 662–671.
- [60] *Concise Statistical Yearbook of Poland*, GUS, (2020–2022) Warsaw ISSN 1640–3630.
- [61] D. Papciak, J. Kaleta, A. Puszkiewicz, C. Tchórzewska-Cieślak, The use of biofiltration process to remove organic matter from groundwater, *Ecol. Eng.*, 17 (2016) 119–124.
- [62] A. Tahar, J.M. Choubert, C. Miège, M. Esperanza, K. Le Menach, H. Budzinski, C. Wisniewski, M. Coquery, Removal of xenobiotics from effluent discharge by adsorption on zeolite and expanded clay: an alternative to activated carbon?, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (2014) 5660–5668.
- [63] T. Thiebault, R. Guégan, M. Boussafir, Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: case of tramadol and doxepine pharmaceutical products, *J. Colloid Interface Sci.*, 453 (2015) 1–8.
- [64] M. Grassi, G. Kazkioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Removal of Emerging Contaminants From Water and Wastewater by Adsorption Process, Published in: *Emerging Compounds Removal From Wastewater*, Netherlands, Springer, 2012, pp. 15–37.
- [65] S.C. Azimi, A. Pendashteh, Green Technologies for Wastewater Treatment, Second International Conference in New Research on Chemistry & Chemical Engineering, Iran, 2016.

- [66] A.C. Sophia, E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 150 (2018) 1–17.
- [67] K. McDonough, K. Casteel, N. Itrich, J. Menzies, S. Belanger, K. Wehmeyer, T. Federle, Evaluation of anionic surfactant concentrations in US effluents and probabilistic determination of their combined ecological risk in mixing zones, *Sci. Total Environ.*, 572 (2016) 434–441.
- [68] J. Šima, V. Holcová, Removal of non-ionic surfactants from wastewater using a constructed wetland, *Chem. Biodivers.*, 8 (2011) 1819–1832.
- [69] F. Riva, S. Castiglioni, E. Fattore, A. Manenti, E. Davoli, E. Zuccato, Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 221 (2018) 451–457.
- [70] M. Palmer, H. Hatley, The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: a critical review, *Water Res.*, 147 (2018) 60–72.
- [71] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, 239 (2009) 229–246.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 16.04.2026.
(miejsce i data)

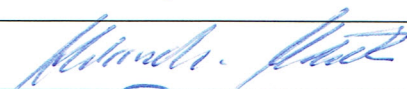
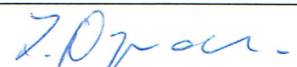
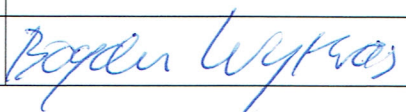
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters

Desalination and Water Treatment -2023, 315, 190-204

DOI: 10.5004/dwt.2023.30126

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	20 %	
FasilateUwimpaye	30 %	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Agnieszka Strykowska	10 %	
Vanessa Machnicka	10 %	
Bogdan Wyrwas	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie finalnego tekstu.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn.
(miejsce i data) 05.04.2026r.

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters

Desalination and Water Treatment -2023, 315, 190-204

DOI: 10.5004/dwt.2023.30126

<i>Wykaz autorów</i>	<i>Wkład procentowy</i>	<i>Podpis autora</i>
Aleksandra Makała	20 %	
FasilateUwimpaye	30 %	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Agnieszka Strykowska	10 %	
Vanessa Machnicka	10 %	
Bogdan Wyrwas	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie finalnego tekstu.

Aleksandra Makala
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 09.04.2026r.
(miejsce i data)

OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from surface waters

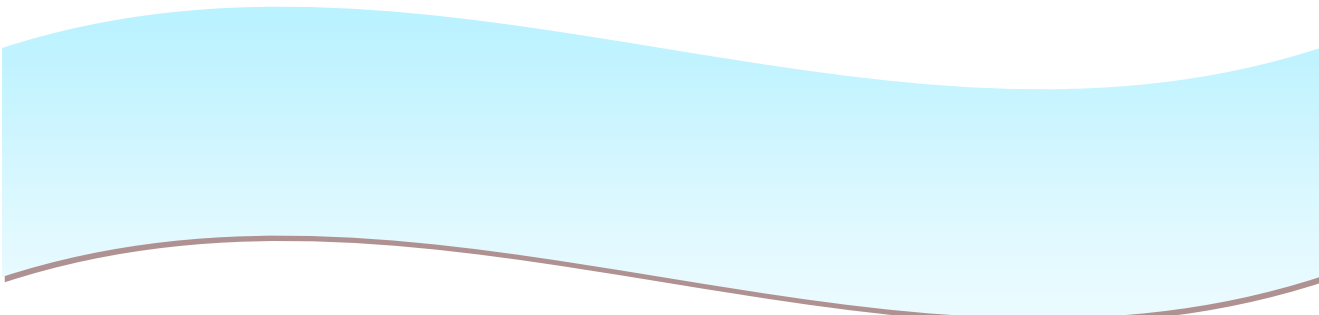
Desalination and Water Treatment -2023, 315, 190-204

DOI: 10.5004/dwt.2023.30126

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makala	20 %	
FasilateUwimpaye	30 %	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Agnieszka Strykowska	10 %	Agnieszka Strykowska
Vanessa Machnicka	10 %	
Bogdan Wyrwas	10 %	

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat przedmiotu badań, zebranie i interpretacja wyników badań, opracowanie metodyki badań, wykonanie analiz i pomiarów, korekta i sformułowanie finalnego tekstu.



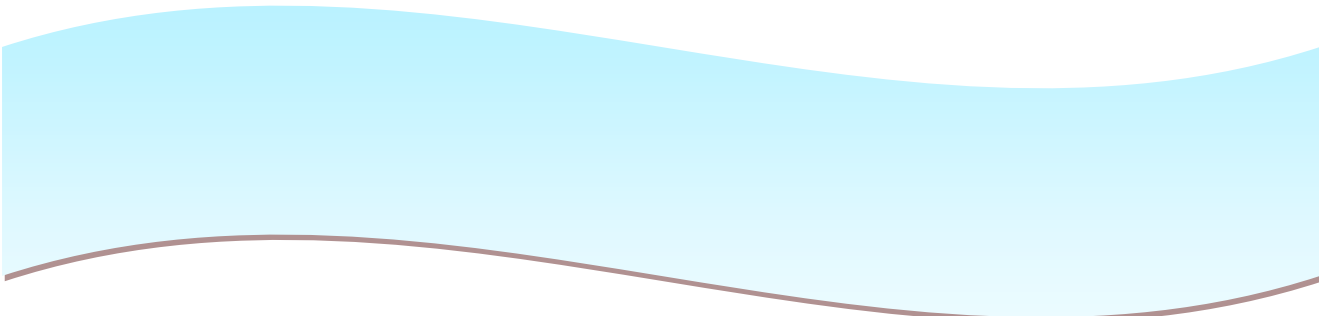
Załącznik A9

*Warunki hydrogeologiczne ujęcia infiltracyjnego i ich wpływ na efekty usuwania
związków organicznych w procesie infiltracji*

Treść publikacji

Oświadczenie autorów

Opis wkładu doktoranta



Warunki hydrogeologiczne ujęcia infiltracyjnego i ich wpływ na efekty usuwania związków organicznych w procesie infiltracji

Hydrogeological conditions of the infiltration intake and their impact on the effects of removing organic compounds in the infiltration process

Fasilate Uwimpaye, Aleksandra Makala, Natalia Kolwicz, Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak*

Słowa kluczowe: Ujęcie infiltracyjne, parametry hydrogeologiczne, związki organiczne

Streszczenie

W pracy przedstawiono dwie metody wyznaczania parametrów hydrogeologicznych, dotyczących procesu infiltracji na ujęciu wód powierzchniowych: prędkości infiltrującej wody i czasu retencji wody w gruncie. Pierwsza metoda jest oparta o interpretację wyników pomiarów terenowych, druga bazuje na wzorach teoretycznych. Terenowa instalacja badawcza składała się z trzech piezometrów, znajdujących się na drodze infiltracji między brzegiem stawu a studnią, należącą do ciągu zbiorczych studni lewarowych. Oceniono wpływ parametrów hydrogeologicznych na efekty usuwania związków organicznych z infiltrującą wodą. Do oceny zmienności jakości ujmowanej wody powierzchniowej oraz efektów procesu infiltracji, w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych, posłużył ogólny węgiel organiczny. Na podstawie przyjętych kryteriów określono intensywność i charakter procesów dominujących w usuwaniu związków organicznych, z ujmowanej wody powierzchniowej.

Keywords: Infiltration intake, hydrogeological parameters, organic matter

Abstract

The paper presents two methods for determining the hydrogeological parameters referred to the infiltration process at the surface water intake: the velocity of infiltrating water and the retention time of water in the ground. The first method is based on the interpretation of the results of field measurements, the second on formulas and models. The field research installation consisted of three piezometers located on the infiltration path between the pond and a well belonging to a lever siphon wells. The influence of hydrogeological parameters on the effects of removing organic compounds from infiltrating water was assessed. Total organic carbon was used to assess the variability of the quality of abstracted surface water and the effects of the infiltration process in relation to organic pollutants. Based on the adopted criteria, the intensity and nature of the dominant processes in the removal of organic compounds from surface water were determined.

1. Wprowadzenie

Wraz z rozwojem cywilizacji obserwuje się systematyczne zwiększanie niedoborów wody oraz wzrost stężenia zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych. Jest to sytuacja ujemnie wpływająca na bezpieczeństwo zaopatrzenia ludzi w wodę do spożycia i na cele gospodarcze. Aby zapewnić bezpieczeństwo wodne liczne duże i nowoczesne stacje uzdatniania wody pracują w oparciu o systemy wielostopniowych barier. Systemy te zapewniają niezawodną efektywność usuwania zanieczyszczeń z wody, zarówno podczas normalnych warunków pracy, jak i w sytuacjach awaryjnych m.in. nagłego i znacznego pogorszenia się jakości wody ujmowanej [1, 3, 8].

Efektywnie działający proces infiltracji, realizowany na wielu dużych ujęciach wód powierzchniowych w Polsce i na świecie, powinien być traktowany jako pierwsza bariera technologiczna usuwająca domieszki biologiczne i chemiczne, w tym mikrozanieczyszczenia [1, 4, 12, 13, 15].

Stosowany od dziesięcioleci proces sztucznej infiltracji polega na zasilaniu warstwy wodonośnej w wody powierzchniowe za pośrednictwem sztucznych zbiorników – stawów infiltracyjnych. Po procesie infiltracji, podczas wymuszonego przepływu wody przez grunt, następuje zmiana charakteru jakości wody z powierzchniowej na podziemną [9, 10]. Infiltracja wykorzystuje naturalne procesy zachodzące w stawach infiltracyjnych, warstwach przydennych oraz w gruncie, w strefie aeracji i saturacji. Do procesów tych należy sedymentacja, biodegradacja,

filtracja, adsorpcja oraz wymiana jonowa [2, 6]. Polepszenie jakości ujmowanej wody w procesie infiltracji pozwala na znaczące uproszczenie systemu technologicznego jej uzdatniania, w stosunku do systemów ujmujących wodę wprost ze źródła wody powierzchniowej.

Na jakość wód infiltracyjnych wpływa bilans wód gruntowych i wód powierzchniowych zasilających ujęcie. Bilans zależy od lokalizacji ujęcia i warstwy wodonośnej. Wpływ na lokalizację ujęcia infiltracyjnego mają kryteria morfologiczne, geochemiczne, hydrogeologiczne oraz ekonomicznotechniczne. Na efekty podczyszczania ujmowanej wody wpływa również czas retencji wody w gruncie, budowa geologiczna, uziarnienie, miąższość gruntu oraz warunki hydrodynamiczne [11].

Aby zdefiniować i matematycznie opisać rzeczywiste środowisko hydrogeologiczne, konieczne jest ustalenie wartości parametrów hydrogeologicznych. Zgodnie z definicją [11], parametry te definiują ilościowo zachowanie się systemów hydrogeologicznych, w aspekcie ich zdolności do magazynowania, przewodzenia, transportu w wodach masy i energii, oddziaływania między wodą a skałą oraz przenoszenia naprężeń pochodzących od otoczenia.

W hydrogeologii metody bezpośredniego, eksploatacyjnego wyznaczania parametrów uznaje się jako bardziej wartościowe od metod pośrednich, czyli opartych na wzorach – modelach matematycznych. Oznacza to, że bardziej miarodajne wyniki uzyskamy z badań przeprowadzonych w terenie (np. próbne pompowania) niż z obliczeń matematycznych, bazujących m.in. na danych granulometrycznych. Wynika to

* F. Uwimpaye (fasilate.uwimpaye@doctorate.put.poznan.pl), A. Makala (aleksandra.makala1@gmail.com), N. Kolwicz (kolwicznatalia@gmail.com), Z. Dymaczewski (zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl), J. Jeż-Walkowiak (joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl) – Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych

z konieczności wprowadzania uproszczeń i uśrednień w tych metodach i skutkuje często nie tylko rozbieżnościami między wartością obliczoną a zmierzoną w terenie, ale także wyraźnymi różnicami wartości parametrów obliczonych wg. poszczególnych wzorów. Osiągnięcie miarodajnych wyników obliczeń jest uwarunkowane dokładnym rozpoznaniem warunków hydrogeologicznych oraz układów eksploatacyjnych na badanym obszarze, w celu dokonania wyboru odpowiedniej metody obliczeniowej lub weryfikacji metody empirycznej.

Metodyka badań

Cel i zakres badań

Celem przedstawionych wyników badań jest wyznaczenie parametrów hydrogeologicznych ujęcia infiltracyjnego, w tym czasu retencji infiltrującej wody w gruncie. Posłużono się dwoma metodami: obliczeniową oraz pomiarową (bazującą na analizie zmian temperatury infiltrującej wody w gruncie). Dokonano również oceny wpływu parametrów hydrogeologicznych ujęcia infiltracyjnego na efektywność usuwania związków organicznych z wody oraz wskazano procesy dominujące podczas podczyszczania ujmowanej wody.

- Do wyznaczenia parametrów hydrogeologicznych posłużyły :
- wyniki pomiarów wysokości zwierciadeł w punktach pomiarowych terenowej instalacji badawczej,
 - wyniki pomiarów temperatury wody na drodze przepływu infiltrującej wody,
 - badania granulometryczne próbek z głębokości gruntu uzyskanych podczas odwiertów piezometrów,
 - wzory teoretyczne.

Ujęcie infiltracyjne, będące przedmiotem badań, jest zasilane głównie wodami powierzchniowymi z rzeki Warty, infiltrującymi w grunt za pośrednictwem systemu stawów i studni lewarowych. Wydajność nominalna ujęcia wynosi $Q = 75\,000 - 80\,000\text{ m}^3/\text{d}$ z czego:

- ok. 65 – 75 % stanowi woda pochodząca ze sztucznej infiltracji poprzez stawy rozsączające,
- ok. 16 – 27% stanowi infiltracja brzegowa bezpośrednio z rzeki Warty,
- ok. 8 – 12% stanowią dopływy gruntowe.

Woda z rzeki jest pompowana za pomocą pomp i systemu rurociągów tłocznych na stawy rozsączające. Na ujęciu znajduje się 317 studni wierconych, które umieszczone są wzdłuż trzech ciągów lewarowych, rozmieszczonych od 60 do 80 m od brzegu stawów i rzeki.

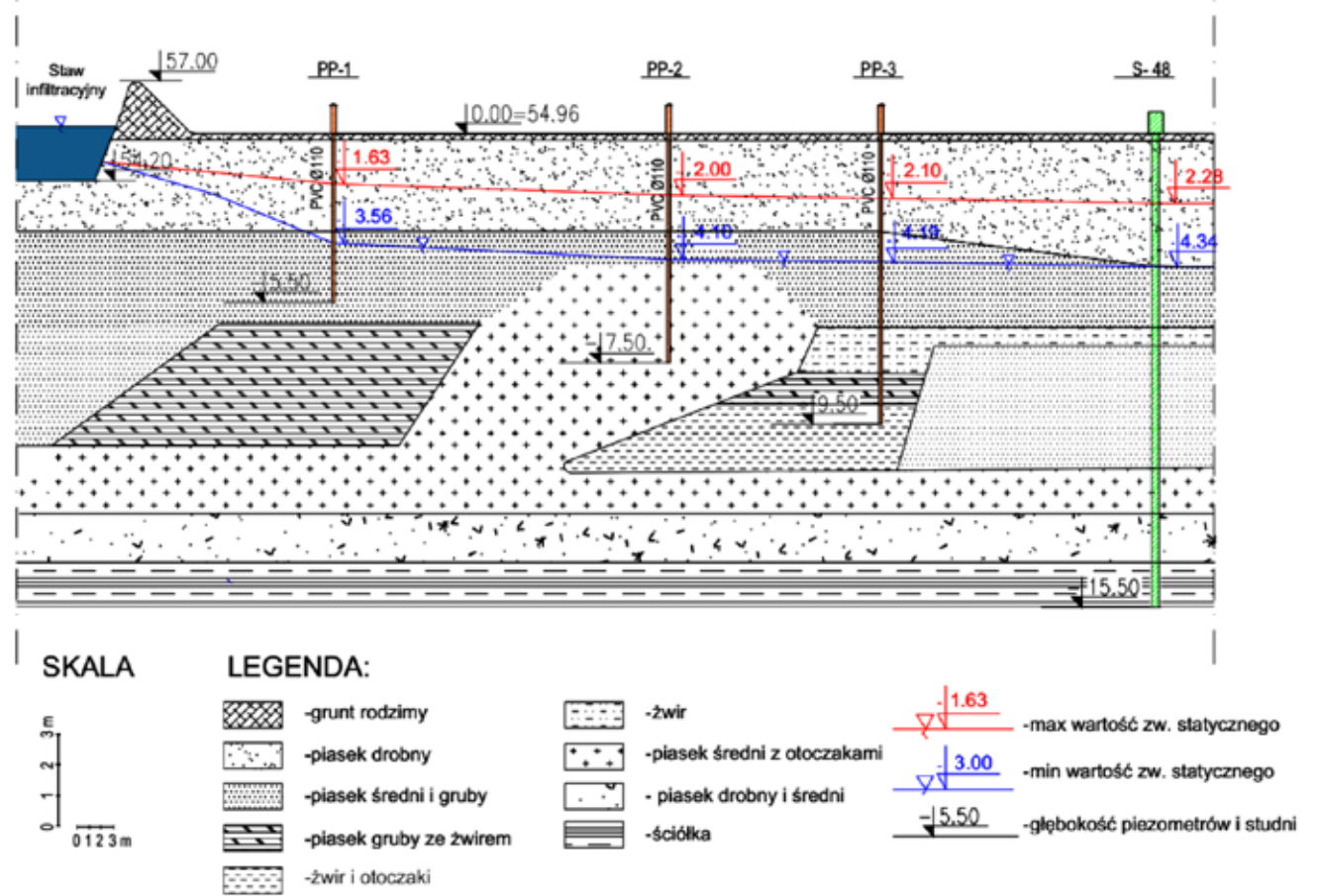
Terenowa instalacja badawcza

Terenowa instalacja badawcza składa się z trzech piezometrów — oznaczonych jako PP-1, PP-2 i PP-3 — które znajdują się na drodze między brzegiem stawu (jeden z 27 eksploatowanych stawów), a studnią S-48 należącą do ciągu studni lewarowych (rys. 1).

Lewar II odbiera wodę z 92 studni o średniej wydajności $1200\text{ m}^3/\text{h}$. Staw infiltracyjny zasilający instalację badawczą ma długość 750 m i szerokość dna ok. 20 m, głębokość jest równa ok. 1,80 m. Głębokości piezometrów wynoszą odpowiednio 5,5, 7,5 i 9,5 m. Kolumny filtrowe zbudowane są z rur PVC-U o średnicy zewnętrznej $\varnothing 110\text{ mm}$. Każdy otwór obserwacyjny (piezometr) zabezpieczony jest zamknięciem w postaci rury osłonowej GRP $\varnothing 168\text{ mm}$ z zamknięciem na śruby dociskowe, posadowiony w fundamencie betonowym na głębokości 2,0 m p.p.t. Odległości między punktami pomiarowymi zostały przedstawiona w tab. 1.

Tabela 1. Odległości między punktami pomiarowymi terenowej instalacji badawczej
Table 1. Distances between measurement points of the field research installation

Odcinek	Odległość, [m]
Staw-PP-1	18,00
PP1-PP-2	27,50
PP2-PP-3	17,40
PP3-S-48	23,00



Rys. 1. Przekrój podłużny instalacji terenowej na ujęciu infiltracyjnym
Fig. 1. Cross-section of the field installation at the infiltration intake

Pomiar poziomu zwierciadeł i temperatury

W punktach pomiarowych co 1-2 tygodnie mierzono poziom zwierciadeł za pomocą świstawki oraz temperaturę (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 infiltracyjnej obliczono czas przetrzymywania wody w gruncie, jako odcinki czasu pomiędzy 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 opisującego prawo Darcy (2):

$$v = k \cdot I = k \cdot \frac{\Delta h}{L} \quad (2)$$

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 (3) – 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 (4):

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

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

2. Uproszczony wzór Hazena (5)

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

3. Wzór Seelheima (6)

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

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

Powyższe wzory zakładają temperaturę wody równą 10°C . W obliczeniach uwzględniono wpływ temperatury stosując następujący wzór (7):

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

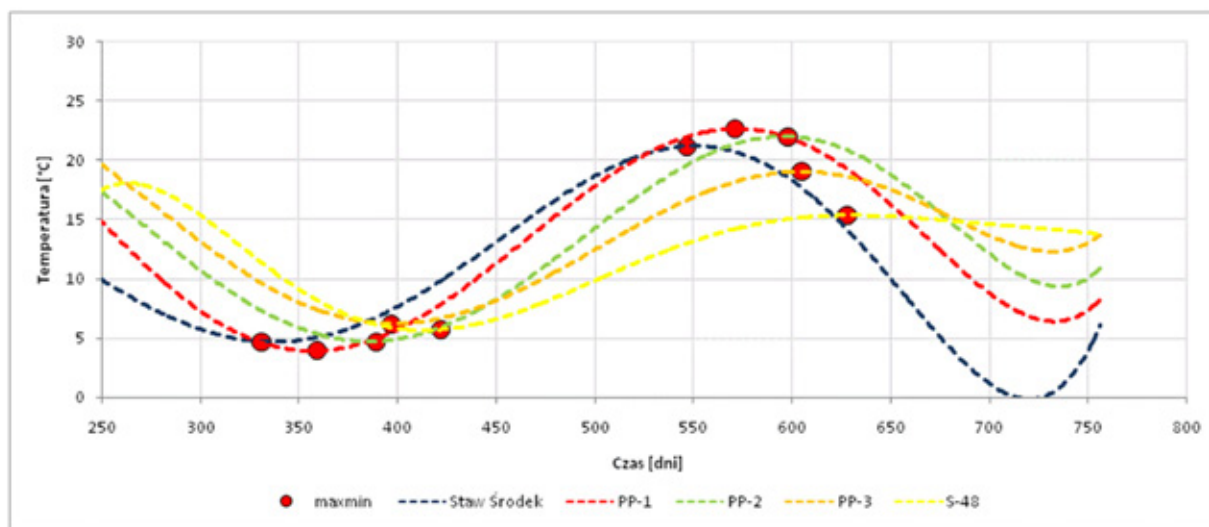
w którym:

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

Wyniki badań i interpretacja

Empiryczna metoda wyznaczania czasu retencji wody w gruncie

Temperaturę wody infiltrującej mierzono w punktach pomiarowych co 1-2 tygodnie przez 2 lata. Wykres przedstawiający zmiany temperatury przedstawiono na rys. 2. Wykresy zmian temperatury w każdym punkcie pomiarowym mają charakter sinusoidalny. Odległości



Rys. 2. Zmiana temperatury infiltrującej wody w punktach pomiarowych instalacji badawczej w okresie od lutego 2018 do marca 2020 r.

Fig.2. Change in the temperature of infiltrating water at the measurement points of the research installation in the period from February 2018 to March 2020.

Tabela 2. Zestawienie wyznaczonych czasów retencji wody w gruncie dla okresu zimowego i letniego
Table 2. List of designated water retention times in the ground for the winter and summer periods

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	4.01.	331	4,6	28	8.08.	547	21,1	24
PP – 1	1.02.	359	3,9		1.09.	571	22,6	
PP – 1	1.02.	359	3,9	30	1.09.	571	22,6	27
PP – 2	3.03.	389	4,6		28.09.	598	21,9	
PP – 2	3.03.	389	4,6	8	28.09.	598	21,9	7
PP – 3		397	6,1		5.10.	605	19,0	
PP – 3		397	6,1	25	5.10.	605	19,0	23
Studnia S-48	5.04.	422	5,7		28.10.	628	15,3	

między maksimami krzywych (temperatury latem), oraz minimami (temperatura zimą) odpowiadają czasom przemieszczania się fali temperatury i tym samym czasom przepływu wody pomiędzy punktami pomiarowymi.

Na podstawie wyznaczonych maksymalnych i minimalnych temperatur infiltrującej wody, obliczono czas przetrzymania wody w gruncie na odcinkach drogi infiltracji terenowej instalacji badawczej. Wyniki przedstawiono w tab. 2 i 3. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, iż czas retencji wody na każdym odcinku pomiarowym jest krótszy dla okresu letniego, co wynika z większego zapotrzebowania na wodę w okresie letnim. Średni czas przetrzymywania wody w gruncie na odcinku od stawu infiltracyjnego 9/10 do Studni S-48 dla okresu zimowego wynosi 91 dni, natomiast dla okresu letniego 81 dni. W tab. 3 przedstawiono średni odcinkowy czas retencji wody w gruncie, wyznaczony dla pomiarów temperatury wody na terenowej instalacji w całym okresie badawczym. Pomiary temperatury okresu zimowego i letniego wypadły w drugim okresie cyklu pracy stawu infiltracyjnego, czyli w okresie ustabilizowanej prędkości filtracji.

Tabela 3. Zestawienie wyznaczonych wartości średniego czasu retencji wody na poszczególnych odcinkach pomiarowych oraz odległości pomiędzy punktami pomiarowymi
Table 3. A summary of the determined values of the average water retention time on individual measurement sections and the distances between measurement points

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

Przedstawione na rys. 2 zmiany temperatur wskazują, że woda infiltracyjna posiada znacznie mniejszą amplitudę zmian temperatur od wody warciańskiej.

Na rys. 3, przedstawiono porównanie zmienności temperatury wody zasilającej ujęcie, ze zmiennością temperatury wody po procesie infiltracji. Wyniki pomiarów temperatury wody pochodzą z lat 2013 – 2020 . W zależności od pory roku temperatura w wodzie powierzchniowej wahała się od 1,5 – 26°C, natomiast w wodzie po procesie infiltracji wnosila 8 – 16,5°C.

Na rys. 3 można zauważyć, że maksima i minima temperatur w obu wodach (z rzeki i ze studni zbiorczej) są względem siebie przesunięte. Przesunięcie to wskazuje na średnią dla całego ujęcia wartość czasu przetrzymania wody w gruncie podczas infiltracji (w czasie określonym prowadzeniem pomiarów). Z otrzymanych wyników można wnioskować, iż czas retencji wyznaczony dla całego ujęcia oscyluje w przedziale od 34 do 77 dni (5 – 11 tygodni). Średni czas retencji wody w gruncie wynosi 53 dni, czyli 7,6 tygodnia.

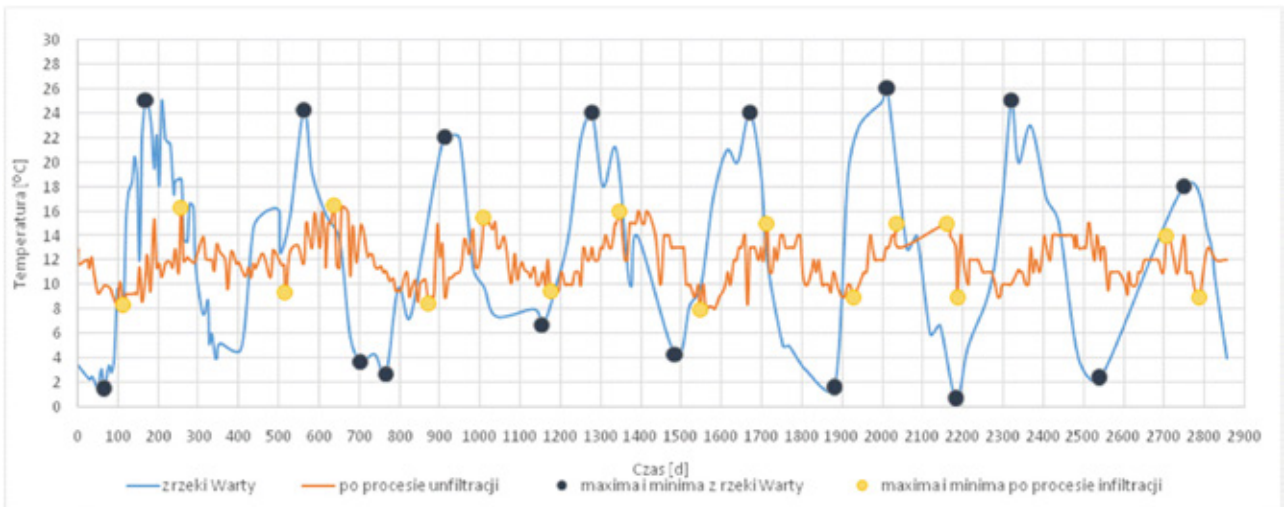
Metoda obliczeniowa wyznaczania czasu retencji wody w gruncie

- Współczynnik filtracji

W tab. 4 zamieszczono wartości parametrów granulometrycznych, wyznaczonych podczas analizy sitowej gruntów, w miejscu odwiertów piezometrów na głębokości warstwy wodonośnej.

Tabela 4. Parametry granulometryczne gruntów warstwy wodonośnej
Table 4. Granulometric parameters of soil in the aquifer

Piezometr	d ₁₀ , mm	d ₅₀ , mm	d ₆₀ , mm	d ₉₀ ,mm	WR=d ₆₀ /d ₁₀
PP1	1,80	2,50	2,75	3,00	1,5
PP2	2,50	2,60	2,80	3,00	1,1
PP3	1,70	2,00	2,25	3,00	1,3



Rys. 3. Zmiany temperatury wody zasilającej ujęcie i wody po infiltracji w latach 2013-2020
Fig. 3. Changes in the temperature of water supplying the intake and water after infiltration in 2013-2020

W tab. 5 zamieszczono wartości obliczonych współczynników filtracji wg wzorów podanych w metodyce badań.

Tabela 5. Wartości obliczonych współczynników filtracji dla poszczególnych odcinków infiltracji

Table 5. Values of calculated filtration coefficients for individual infiltration sections

	Wzór Hazena (3)	Uproszczony wzór Hazena (5)	Wzór Seelheima (6)
	[m/s]	[m/s]	[m/s]
S-PP1	0,00048	0,00046	0,00026
PP1-PP2	0,00072	0,00070	0,00026
PP2-PP3	0,00043	0,00042	0,00026
PP3-S48	0,00081	0,00078	0,00028
Średnia k	0,00061	0,00059	0,00027

Wartości współczynników filtracji dla poszczególnych odcinków instalacji badawczej różnią się znacząco, ze względu na odmienną charakterystykę granulometryczną gruntów odwierconych piezometrów. Należy przyjąć, że powstałe na tym etapie nieścisłości, wynikające z przyjętych założeń, mają wpływ na dokładność obliczeń kolejnych parametrów hydrogeologicznych.

• Prędkość filtracji

W tab. 6 zamieszczono obliczone średnie wartości spadków hydraulicznych oraz prędkości filtracji na poszczególnych odcinkach instalacji badawczej, obliczone wg trzech stosowanych wzorów.

Tabela 6. Wartości spadków hydraulicznych oraz prędkości filtracji na poszczególnych odcinkach instalacji badawczej w okresie badań

Table 6. Values of head loss and filtration rates on individual sections of the research installation during the research period

	Spadek hydrauliczny $I = \frac{\Delta h}{L}$ [m/m]	Prędkość filtracji, v [m/d] z k wg Hazena (3)	Prędkość filtracji, v [m/d] z k wg upr. Hazena (5)	Prędkość filtracji, v [m/d] z k wg. Seelheima (6)
S-PP1	0,82	3,42	3,31	1,86
PP1-PP2	0,015	0,91	0,88	0,33
PP2-PP3	0,0096	0,36	0,35	0,22
PP3-S48	0,015	1,04	1,01	0,36

• Obliczeniowy czas retencji na podstawie prędkości filtracji

W tab. 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.

Tabela 7. Zestawienie obliczonych czasów retencji na poszczególnych odcinkach instalacji badawczej

Table 7. Summary of calculated retention times on individual sections of the research installation

Odcinek drogi infiltracji	Obliczony czas retencji, [d]		
	Dla k obliczonego wg wzoru Hazena (3)	Dla k obliczonego wg wzoru uproszczonego Hazena (5)	Dla k obliczonego wg wzoru Seelheima (6)
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

Ocena metod wyznaczania czasu retencji infiltrującej wody w gruncie

Czas retencji wody w gruncie jest podstawowym parametrem hydrogeologicznym, wpływającym na efekty podczyszczania ujmowanej wody, w zakresie usuwania makro i mikro domieszek. Wiadomo, że efekty uzdatniania w procesie infiltracji są wprost proporcjonalne do czasu przepływu infiltrującej wody przez grunt.

W tab. 2 i 7 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. Obie metody dały rozbieżne wyniki wartości średnich czasów retencji wody w gruncie. Wyznaczony na podstawie pomiarów temperatury czas retencji przyjmuje mniejsze wartości na każdym odcinku instalacji badawczej, w porównaniu do czasu obliczonego na podstawie granulometrii gruntu. 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 dotyczący odcinków pomiarowych. Takie założenie nie uwzględnia oporów przepływu, jaki stawia drobnodispersyjna warstwa osadów sedymentujących i kolmatujących dno stawu infiltracyjnego. Pomińnięcie wpływu warstwy osadów dennych powoduje, że w wyniku obliczeń otrzymano znacznie niższe wartości czasu retencji wody na pierwszym odcinku drogi infiltracji (tab. 7).

Porównywalne wartości czasu przetrzymania 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. Można wnioskować, że na tych odcinkach warstwę gruntu kontaktującą się z wodą infiltracyjną można uznać za jednorodną. Odcinek PP2-PP3 wykazuje duże rozbieżności wyników czasu retencji, wyznaczonego obiema metodami. Można przypuszczać, że na drodze przepływu pomiędzy drugim i trzecim piezometrem zachodzą zjawiska, wpływające na rzeczywisty przepływ wody, który empirycznie wykazuje niższą wartość. Przyczyną może być przewarstwienie gruntu warstwą grubego piasku o niższym oporze hydraulicznym.

Analizując wyniki zmian temperatury wody z rzeki i ze studni zbiorczej (rys.3) wykazano rozbieżność pomiędzy średnim czasem retencji całego ujęcia i czasem retencji wyznaczonym na przekroju gruntu instalacji badawczej. Średni czas retencji wyznaczony dla ujęcia jest wypadkową rzeczywistych czasów retencji w gruncie, występujących w różnych obszarach ujęcia infiltracyjnego, na który to czas wpływa różnorodność gruntów i co za tym idzie parametrów hydrogeologicznych rozległego terenu ujęcia. Pełny obraz istniejących warunków hydrogeologicznych na rozległym ujęciu infiltracji sztucznej wymaga opracowania planu monitoringu. Monitoring powinien uwzględniać opomiarowanie dróg przepływu wody infiltrującej, za pomocą odpowiedniej ilości piezometrów, celem wyznaczenia czasów retencji w różnych obszarach ujęcia na wzór opisanej instalacji badawczej. Monitoring warunków przepływu powinien być uzupełniony monitoringiem jakości wody w studniach lewarowych, co umożliwiłoby wskazanie obszarów o mniej korzystnych warunkach hydrogeologicznych i gorszych efektach podczyszczania wody w gruncie.

W przypadku projektowania i eksploatacji ujęć infiltracyjnych ważne jest prawidłowe rozpoznanie parametrów hydrogeologicznych, wpływających na poprawę jakości ujmowanych wód powierzchniowych. Podczas interpretacji badań do oceny zmienności jakości ujmowanej wody powierzchniowej oraz efektów procesu infiltracji, w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych, wybrano parametr ogólny węgiel organiczny (OWO).

Wykorzystanie parametrów hydrogeologicznych do oceny efektów oczyszczania wody w procesie infiltracji

Dane analizowano z podziałem na okres letni i zimowy. Podział ten został dokonany w oparciu o temperaturę wody w stawie infiltracyjnym. Wartości temperatur w porze letniej i zimowej w badanych latach przedstawiono w tab. 8.

Zmienność wartości OWO w wodzie ze stawu infiltracyjnego i na trasie infiltracji analizowano w okresie letnim i zimowym. Wykresy

na rys. 4 przedstawiają średnie wartości OWO w wodzie pobranej z pięciu punktów badawczych na przestrzeni lat 2018-2022.

Tabela 8. Temperatury wody powierzchniowej w stawie infiltracyjnym
Table 8. Surface water temperatures in the infiltration pond

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

Największe wahania wartości OWO występowały w wodzie w stawie infiltracyjnym. Na drodze infiltracji dochodzi do stopniowej stabilizacji zawartości związków organicznych w wodzie.

Największe efekty usuwania OWO następowały na pierwszym odcinku infiltracji od stawu do piezometru PP1. Dla wszystkich odcinków infiltracji obliczono wartość średniej efektywności usuwania OWO – Eo.

Efektywność obliczono według następującego wzoru (8):

$$E_o = \frac{c_d - c_o}{c_d} \cdot 100\%$$
 (8)

w którym:

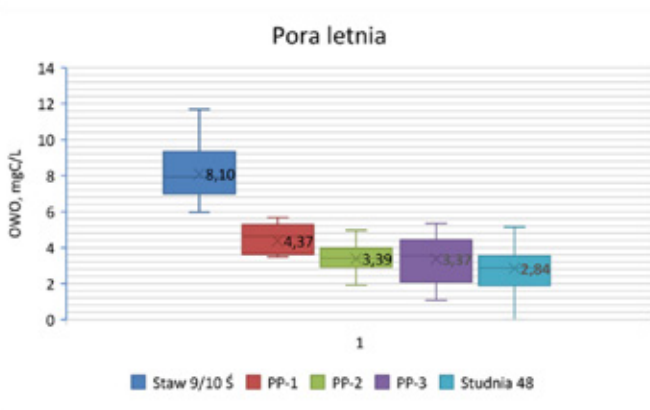
c_d – średnie stężenie OWO w wodzie dopływającej do danego odcinka drogi infiltracji,
c_o – średnie stężenie OWO w wodzie odpływającej z danego odcinka drogi infiltracji.

Wartości obliczonych efektywności usuwania OWO na poszczególnych odcinkach infiltracji terenowej instalacji badawczej w porze letniej i zimowej zamieszczono w tab. 9.

Tabela 9. Efektywności usuwania OWO z wody w okresie badań na poszczególnych odcinkach drogi infiltracji terenowej instalacji badawczej
Table 9. Efficiency of TOC removal from water during the research period on individual sections of the infiltration route of the field research installation

	Staw-PP1	PP1-PP2	PP2-PP3	PP3-studnia
Pora letnia	46%	22%	0,82%	15%
Pora zimowa	46%	10%	0,59%	1,4%

Wartości podane w tab. 9 wskazują, że najwyższa efektywność usuwania związków organicznych jest osiągana na pierwszym odcinku od stawu do pierwszego piezometru. Do oceny intensywności procesu infiltracji w usuwaniu OWO, zaproponowano wskaźnik WE-OWO, wyznaczony jako iloraz efektywność Eo i czasu przetrzymania wody w gruncie. W tab. 10 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.



Rys.4. Średnie wartości OWO w 5 punktach pomiarowych w porach letnich i zimowych okresu badawczego

Fig.4. Average TOC values at 5 measurement points in the summer and winter seasons of the research period

Tabela 10. Wskaźnik efektywności WE-OWO usuwania OWO na poszczególnych odcinkach drogi infiltracji

Table 10. WE-OWO efficiency index for TOC removal on individual sections of the infiltration route

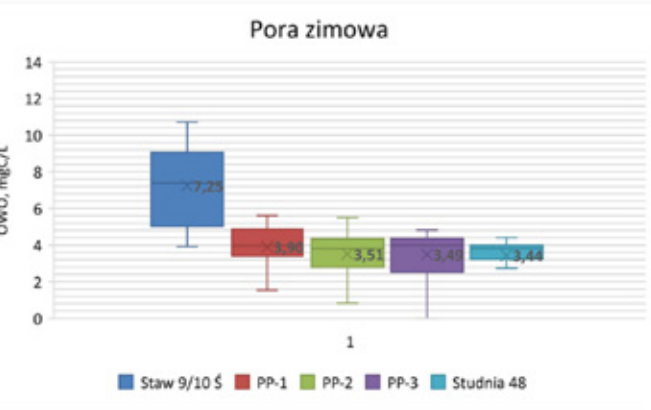
	Staw-PP1	PP1-PP2	PP2-PP3	PP3-studnia
	WE-OWO, [%/d]			
Pora letnia	1,92	0,83	0,12	0,39
Pora zimowa	1,65	0,34	0,07	0,05

Pierwsza faza oczyszczania wody, w procesie sztucznej infiltracji, zachodzi podczas przepływu wody przez warstwę osadów, utworzoną na dnie stawów infiltracyjnych. Warstwa ta powstaje na skutek postępowania procesów kolmatacyjnych, w początkowym okresie pracy stawu po czyszczeniu i 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 [8, 9]. Wartości obliczonych efektywności potwierdzają, że na pierwszym odcinku infiltracji dochodzi do największego spadku zawartości związków organicznych. Po przejściu infiltrującej wody przez warstwę osadu dennego, woda przechodzi przez strefy napowietrzenia i saturacji, gdzie następuje dalsza biodegradacja i adsorpcja. Środowisko tlenowe sprzyja dalszej biodegradacji materii organicznej. Domieszki są również adsorbowane w glebie. 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. Aby określić, czy w danym reaktorze przebiegają 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 ΔCOD-KMnO₄ i spadku stężenia tlenu rozpuszczonego – ΔO₂ na tym samym odcinku infiltracji. Wartość współczynnika S wskazuje na przewagę jednego z procesów: adsorpcji lub biodegradacji, co przedstawiono w tab. 11 [14].

Tabela 11. Klasyfikacja procesów według testu EMS

Table 11. Classification of processes according to the EMS test

S=1	adsorpcja i biodegradacja zachodzą z identyczną intensywnością
S<1	dominacja biodegradacji
S>1	dominacja adsorpcji
S=0, ΔCOD-KMnO ₄ =0, ΔO ₂ >0	zatrzymanie adsorpcji i biodegradacji
S nieokreślone, ΔCOD-KMnO ₄ >0, ΔO ₂ =0	zachodzi adsorpcja, brak biodegradacji
ΔCOD-KMnO ₄ =0, ΔO ₂ =0	brak adsorpcji i biodegradacji



Klasyfikację procesów na poszczególnych odcinkach infiltracji według testu EMS przedstawiono w tab. 12. 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.

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.

Tabela 12. Klasyfikacja procesów na poszczególnych odcinkach infiltracji według testu EMS

Table. 12. Classification of processes in individual infiltration sections according to the EMS test

Odcinek infiltracji	$\Delta\text{COD-KMnO}_4$	ΔO_2	S	Ocena
Pond-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

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 [7]. Na odcinku PP3-studnia woda infiltruje przez grunt otaczający studnię, do której dopływają wody podziemne, zawierające żelazo i mangan. Domieszkę 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 [5]. Latem ujęcie pracuje z wyższą wydajnością, dopływ wód podziemnych jest wówczas większy i sprzyja to adsorpcji na świeżych wytrąconych tlenkach Fe i Mn.

Wnioski

Z przedstawionego porównania metod wyznaczania wartości czasu retencji wody infiltrującej w gruncie wynika, że lepszym sposobem są dobrze zaplanowane, ciągle i prowadzone z wymaganą częstotliwością pomiary zmienności temperatury infiltrującej wody. Warunkiem niezbędnym jest posiadanie na ujęciu systemu opomiarowania w postaci działających otworów piezometrycznych, umożliwiających śledzenie zmian temperatury w kilku miejscach na drodze przepływu wody od stawu (rzeki) do studni zbiorczych. Systemy monitoringu powinny być rozmieszczone w wielu obszarach ujęcia, o charakterystycznych, często odmiennych warunkach hydrogeologicznych. Zaplanowany w ten sposób monitoring, połączony z pomiarami efektów uzdatniania, pozwala wskazać obszary ujęcia o pogarszającej się hydraulicznej i efektywności podczyszczania oraz podjęcie działań eksploatacyjnych, prowadzących do intensyfikacji procesów infiltracji w zakresie usuwania makrozanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń z ujmowanej wody. Efektem monitoringu może być interpretacja zebranych danych, przy pomocy specjalistycznych programów komputerowych i określenie rzeczywistych charak-

terystryk przepływów wody w gruncie (z określeniem wektorów przepływów i stopnia odzysku wód wprowadzanych do gruntu) i weryfikowanie wyników pomiarów terenowych.

Wyznaczone na podstawie doświadczeń czasy przetrzymania wody w gruncie oraz efektywność obniżania OWO w procesie infiltracji, posłużyły do zaproponowania współczynnika intensywności procesu infiltracji, wyznaczonego jako iloraz tych dwóch parametrów. Porównanie obliczonych wartości współczynnika WE-OWO, z wyznaczonymi na podstawie testu EMS wartościami współczynnika S, wskazuje na wysoką intensywność procesu tlenowej biodegradacji na pierwszym odcinku infiltracji. Zastosowanie obu kryteriów posłużyć może do klasyfikacji procesów zachodzących podczas infiltracji oraz ich intensywności, dając możliwość oceny efektów infiltracji pod kątem ich stałości i niezawodności oraz możliwości optymalizacji eksploatacji ujęcia pod kątem efektywności procesów podczyszczania.

Praca została sfinansowana ze środków Politechniki Poznańskiej w ramach projektu 0713/SBAD/0991

LITERATURA:

[1] Dash R.R., Mehrotra J., Kumar P., Grischek T. 2008. „Lake bank filtration at Nainital, India”. *Hydrogeol. J.* 16(6): 1089-1099.

[2] Dash R.R., Prakash E.B., Kumar P., Mehrotra I., Sandhu C., Grischek T. 2010. „River bank filtration in Haridwar, India: removal of turbidity, organics and bacteria”. *Hydrogeol. J.* 18: 973-983.

[3] Dillon P.J., Miller M., Fallowfield H., Hutson J. 2002. „The potential of riverbank filtration for drinking water supplies in relation to microcystin removal in brackish aquifers”. *J. Hydrol.* 266(3-4): 209-221.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Ghodeif K., Grischek T., Bartak R., Wahaab R., Herlitzius J. 2016. „Potential of riverbank filtration (RBF) in Egypt”. *Environ. Earth Sci.*, 75: 1-13.

[7] Grassi M., Kaykioglu G., Belgioirno 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.

[8] Grünheid S., Amy G., Jekel M. 2005. „Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge”. *Water Res.* 39(14): 3219-3228.

[9] Hoffmann A., Gunkel G. 2011. „Bank filtration in the sandy littoral zone of Lake Tegel (Berlin): Structure and dynamics of the biological active filter zone and clogging processes” *Limnologica.* 41(1): 10-19.

[10] Jeż – Walkowiak J., Makala A., Mądrecka-Witkowska B., Michałkiewicz M., Kolwicz N. 2021. „Effect of initial treatment of surface water at an artificial infiltration intake”. *Desal. Water Treat.* 226: 62-76.

[11] Macioszczyk T. 1992. „Parametry hydrogeologiczne. W służbie Polskiej Geologii”. Wyd AGH, Kraków.

[12] Makala A., Dymaczewski Z., Jeż – Walkowiak J., Strykowska A., Zembruska J. 2021. „Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti – inflammatory drugs during treatment of surface water”. *Energies.* 14(24): 8406.

[13] Makala A., Uwimpaye F., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Strykowska A., Cierniak D., Machnicka V., Wyrwas B. 2023. „Influence of artificial infiltration on the removal of surfactants from treated surface waters”. *Desal. Water Treat.* 315: 190-204.

[14] Papciak D., Kaleta J., Puszkiewicz A., Tchórzewska-Cieślak B. 2016. „The use of biofiltration process to remove organic matter from groundwater”. *J. Ecol. Eng.* 17: 119-124.

[15] Weiss W.J., Bouwer E.J., Aboytes R., LeChevallier M.W., O’melia Ch.R., Le B.T., Schwab K.J. 2005. „Riverbank filtration for control of microorganisms: Results from field monitoring”. *Water Res.* 39 (10): 1990-2001.

Aleksandra Makała
(imię i nazwisko doktoranta)

Poznań dn. 16.02.2026.
(miejsce i data)

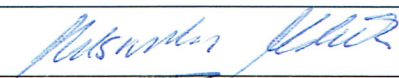
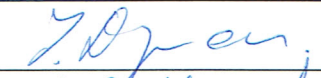
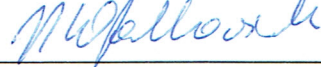
OŚWIADCZENIE

o wkładzie procentowym autorów publikacji pt.:

**Warunki hydrogeologiczne ujęcia infiltracyjnego i ich wpływ na efekty usuwania związków
organicznych w procesie infiltracji**

Gaz, Woda i Technika Sanitarna -2024, 2-8

DOI: 10.15199/17.2024.6.1

Wykaz autorów	Wkład procentowy	Podpis autora
Aleksandra Makała	20%	
FasilateUwimpaye	50 %	
Zbysław Dymaczewski	10 %	
Joanna Jeż- Walkowiak	10 %	
Natalia Kolwicz	10 %	Kolwicz

Wkład doktoranta:

Przegląd literatury na temat stanu wiedzy w opracowywanej dziedzinie, zebranie danych pomiarowych, opracowanie metodyki, analiza wyników badań, korekta i sformułowanie finalnego tekstu.