



ROZPRAWA DOKTORSKA

Wydział Chemii

**Ocena bezpieczeństwa chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej
w sieciach rozdzielczych wykonanych z tworzyw termoplastycznych**

**Chemical and microbiological safety assessment of drinking water
in distribution networks made of thermoplastics**

mgr inż. Marta Anna Magnucka

Praca wykonana w Zakładzie Analityki Chemicznej i Środowiskowej

pod opieką prof. UAM dr hab. Joanny Świetlik

Poznań 2025

„Niczego w życiu nie należy się bać, należy to tylko zrozumieć”

Maria Skłodowska-Curie

Składam serdeczne podziękowania Pani prof. UAM dr hab. Joannie Świetlik
za okazane wsparcie, inspirujące rozmowy, zaangażowanie oraz pomoc merytoryczną
podczas powstawania tej pracy.

Serdecznie dziękuję przyjaciołom oraz rodzinie za okazaną życzliwość i wsparcie.

Szczególne podziękowania kieruję do mojego Taty, Siostry i Babci

– za obecność, dobre słowo i wiarę w moje możliwości.

Dziękuję Grzesiowi za nieocenioną pomoc i troskę

– każdą rozmowę, cierpliwość i zrozumienie.

Streszczenie

Pomimo ciągłych modyfikacji i optymalizacji składu tworzyw sztucznych stosowanych do budowy sieci wodociągowych, ulegają one procesowi degradacji szybciej niż oczekiwano, co może negatywnie wpływać na końcową jakość wody pitnej. Celem niniejszej rozprawy była kompleksowa ocena mechanizmów degradacyjnych zachodzących w tworzywach termoplastycznych stosowanych do budowy i regeneracji systemów dystrybucji wody pitnej – w szczególności rur z polietylenu (PE), poli(chlorku winylu) (PVC), a także powłok polimocznikowych (PMS i PMN) – oraz określenie ich wpływu na jakość chemiczną i mikrobiologiczną wody przesyłanej do odbiorców. Zaprojektowany cykl badań obejmował weryfikację 5 głównych hipotez badawczych, dotyczących zarówno zmian strukturalnych i morfologicznych materiałów, jak i wtórnego zanieczyszczenia chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej. Badania prowadzono zarówno w warunkach modelowych, w skali półtechnicznej, jak również na rzeczywistej sieci wodociągowej. Charakterystykę testowanych materiałów oraz identyfikację generowanych w procesach starzenia mikroplastików (MP) prowadzono przy użyciu SEM/EDS, ATR-FTIR oraz spektroskopii Ramana. Migrację rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji tworzyw monitorowano z wykorzystaniem GC×GC/ToF-MS oraz technik ekstrakcyjnych (SPE, SPME), natomiast do oceny zawartości MP w biofilmach zastosowano cytometrię przepływową. Uzyskane wyniki potwierdziły, że wszystkie analizowane materiały podlegają postępującej degradacji w warunkach eksploatacyjnych, prowadzącej do zmian w strukturze chemicznej (utlenianie, dehydrochlorowanie, rozpad wiązań wodorowych), pogorszenia właściwości mechanicznych oraz powstawania mikrouszkodzeń i wzrostu chropowatości powierzchni. Zjawiska te skutkują uwalnianiem cząstek MP do wody, jak również migracją licznych związków chemicznych, w tym ftalanów, aldehydów, ketonów i związków chlorowanych, wpływających niekorzystnie na jakość organoleptyczną wody i sprzyjających rozwojowi heterotroficznej mikroflory bakteryjnej. Wśród zidentyfikowanych MP dominowały fragmenty tworzyw wykorzystywanych do budowy infrastruktury wodociągowej, a ich stężenie w wodzie dystrybuowanej korelowało z odległością od stacji uzdatniania. Z kolei, analizy biologiczne wykazały, że produkty degradacji materiałów instalacyjnych sprzyjają powstawaniu dojrzałych biofilmów, zdolnych do zatrzymywania MP. Wyznaczone wskaźniki zanieczyszczenia wody przez MP wykazały wysokie ryzyko chemiczne i ekologiczne w całym analizowanym systemie dystrybucji, co potwierdza postulowany spadek jakości wody podczas transportu starzejącymi przewodami z tworzyw sztucznych. Uzyskane wyniki stanowią wskazówkę do realizacji wytycznych Dyrektywy (UE) 2020/2184, która nakłada na producentów obowiązek identyfikacji i oceny ryzyka w łańcuchu dostaw wody pitnej, z uwzględnieniem zagrożeń wynikających z eksploatacji infrastruktury wodociągowej oraz ich wpływu na bezpieczeństwo chemiczne i mikrobiologiczne wody pitnej w sieciach dystrybucyjnych wykonanych z tworzyw termoplastycznych.

Słowa kluczowe: woda pitna, sieci wodociągowe, degradacja tworzyw sztucznych i mikroplastik, biofilmy, wtórne zanieczyszczenie i ocena ryzyka

Abstract

Despite continuous modifications and optimisation of the composition of plastics used in the construction of drinking water transmission networks, they undergo degradation faster than expected, which may adversely affect the final quality of drinking water. The aim of this dissertation was to comprehensively assess the degradation mechanisms occurring in thermoplastics used in the construction and regeneration of drinking water distribution systems, in particular polyethylene (PE) and poly(vinyl chloride) (PVC) pipes and polyurea coatings (PMS and PMN) – and to determine their impact on the chemical and microbiological quality of water supplied to consumers. The designed test cycle included the verification of five main research hypotheses concerning both structural and morphological changes in materials and secondary chemical and microbiological contamination of drinking water. The tests were conducted under model conditions, on a semi-technical scale, as well as on a real water supply network. The characteristics of the tested materials and the identification of microplastics (MP) generated during the ageing processes were carried out using SEM/EDS, ATR-FTIR and Raman spectroscopy. The migration of water-soluble degradation products of plastics was monitored using GC×GC/ToF-MS and extraction techniques (SPE, SPME), while flow cytometry was used to assess the MP content in biofilms. The results confirmed that all analysed materials undergo progressive degradation under operating conditions, leading to changes in chemical structure (oxidation, dehydrochlorination, hydrogen bond breakdown), deterioration of mechanical properties, and the formation of microdamages and increased surface roughness. These phenomena result in the release of MP particles into water, as well as the migration of numerous chemical compounds, including phthalates, aldehydes, ketones and chlorinated compounds, which adversely affect the organoleptic quality of water and promote the growth of heterotrophic bacteria. Among the identified MP, fragments of plastics used in the construction of water supply infrastructure predominated, and their concentration in the distributed water correlated with the distance from the treatment plant. In turn, biological analyses showed that the degradation products of installation materials promote the formation of mature biofilms capable of accumulating MP. The MP water pollution indicators confirmed a high chemical and ecological risk throughout the analysed distribution system, confirming the postulated decline in the quality of water transmitted through ageing plastic pipes. The results obtained provide guidance on the implementation of Directive (EU) 2020/2184, which requires manufacturers to identify and assess risks in the drinking water supply chain, considering the risks arising from the operation of water supply infrastructure and their impact on the chemical and microbiological safety of drinking water in distribution networks made of thermoplastics.

Key words: drinking water, water distribution networks, polymer degradation and microplastic, biofilms, secondary contamination and risk assessment

Spis treści

Spis skrótów	16
Wprowadzenie	21
I. Część teoretyczna	23
1. Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi	23
1.1. Regulacje prawne	23
1.2. Standardy higieniczne dla materiałów pozostających w kontakcie z wodą pitną	24
1.3. Plany Bezpieczeństwa Wody Pitnej (PBWP)	25
1.4. Nowe zanieczyszczenia	25
2. Sieci dystrybucyjne wody pitnej	27
3. Materiały polimerowe najczęściej wykorzystywane do budowy sieci dystrybucyjnych wody pitnej	30
3.1. Rury z polietylenu	30
3.2. Rury z poli(chlorku winylu)	32
3.3. Rury z polipropylenu	32
3.4. Rury z termoutwardzalnych tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknem szklanym (GRP)	33
4. Wpływ materiałów termoplastycznych na jakość przesyłanej wody	34
4.1. Wpływ rur wodociągowych na wtórne zanieczyszczenie chemiczne wody pitnej	34
4.1.1. Migracja związków chemicznych z rur polietylenowych	35
4.1.2. Migracja związków chemicznych z rur wykonanych z poli(chlorku winylu)	38
4.1.3. Migracja związków chemicznych z innych materiałów stosowanych do dystrybucji wody	41
4.2. Przenikanie związków przez rury wykonane z PE i PVC	42
4.3. Zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem	43
4.3.1. Źródła i mechanizmy migracji mikroplastiku do wody	44
4.3.2. Mikroplastik w wodach uzdatnianych i uzdatnionych	45
4.3.3. Wtórne zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem	53
4.3.4. Zagrożenia zdrowotne wynikające z obecności MP i NP w wodzie pitnej	53
4.4. Odporność rur z tworzyw sztucznych na środki dezynfekcyjne	54
4.5. Rozwój biofilmów bakteryjnych w sieciach wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych	58
5. Żyvice polimocznikowe w praktyce wodociągowej	63
5.1. Techniki bezwykopowe	63
5.1.1. Żyvice polimocznikowe w technologii „ <i>Spray-In-Place Pipe</i> ” (SIPP)	64
5.2. Struktura i właściwości żywic polimocznikowych	65
5.2.1. Efektywna grubość powłoki	67

5.2.2. Przyczepność	68
5.2.3. Odporność termiczna.....	69
5.2.4. Odporność na promieniowanie UV	70
5.2.5. Erozja kawitacyjna	71
5.3. Zachowanie powłok polimocznikowych podczas eksploatacji w środowisku wodnym ...	72
5.3.1. Zmiany morfologii powierzchni	72
5.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej	73
5.4. Potencjalny wpływ na końcową jakość wody pitnej.....	74
6. Monitoring procesów zachodzących w sieciach wodociągowych.....	76
6.1. Modele badawcze.....	76
6.2. Analityka.....	78
II. Cel pracy i hipotezy badawcze	80
III. Część eksperymentalna.....	81
1. Odczynniki i aparatura	81
1.1. Odczynniki	81
1.2. Wypełnienia i włókna stosowane do ekstrakcji analitów	81
1.3. Materiały filtracyjne.....	81
1.4. Aparatura badawcza	82
1.5. Oprogramowanie.....	82
2. Testowane przewody wodociągowe	82
2.1. Przewody z poli(chlorku winylu) (PVC)	82
2.2. Przewody wodociągowe z polietylenu (PE).....	83
2.3. Żywice polimocznikowe	83
3. Techniki analityczne.....	84
3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	84
3.2. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS)	84
3.3. Dwuwymiarowa chromatografia gazowa ze spektrometrią mas z wykorzystaniem pomiaru czasu przelotu (GCxGC/ToF-MS).....	84
3.4. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	85
3.5. Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME).....	85
3.6. Spektroskopia w podczerwieni z całkowitym wzmocnionym odbiciem i transformacją Fouriera (ATR-FTIR).....	85
3.7. Analiza goniometryczna	86
3.8. Spektroskopia Ramana	86
3.9. Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (HPLC-ICP(iCRC)MS) ...	86
3.10. Analiza cytometryczna.....	87

3.11. Indeks karbonylowy (CI, ang. <i>Carbonyl Index</i>)	87
4. Modele badawcze	88
4.1. Modele statyczne	88
4.2. Modele przepływowe	88
4.2.1. Przewody wodociągowe z polietylenu (układ modelowy A)	88
4.2.2. Przewody wodociągowe z polietylenu (układ modelowy B).....	89
4.3. Dynamiczne modele przepływowe w skali póltechnicznej.....	90
4.3.1. Powłoka polimocznikowa niemodyfikowana i PE (układ modelowy C).....	90
4.3.2. Powłoka polimocznikowa zmodyfikowana (układ modelowy D)	91
4.4. Wycinki sieciowe	92
5. Metodyka badań	93
5.1. Badanie wpływu środków dezynfekcyjnych na powierzchnię materiałów termoplastycznych	93
5.2. Badanie wpływu temperatury wody na materiały termoplastyczne	94
5.3. Przygotowanie wycinków rur pobranych z układów badawczych i z pracującej sieci dystrybucyjnej.....	94
5.4. Izolacja mikroplastiku	95
5.5. Przygotowanie filtrów z cząstkami MP do analiz ilościowych i jakościowych	96
5.5.1. Analiza ilościowa MP	97
5.5.2. Identyfikacja mikroplastiku.....	97
5.5.3. Wskaźnik obciążenia zanieczyszczeniem oraz oceny ryzyka związanego z polimerami i zanieczyszczeniami	98
5.6. Badania migracji związków organicznych i nieorganicznych z tworzyw sztucznych	99
5.6.1. Migracja związków organicznych	99
5.6.1.1. Ocena wpływu migracji lotnych związków organicznych z badanych tworzyw sztucznych na zapach wody pitnej	100
5.6.2. Migracja związków nieorganicznych z PVC.....	100
5.7. Mikroplastik w błonach biologicznych.....	101
6. Wyniki i dyskusja	103
6.1. Zmiany w strukturze przewodów wodociągowych wykonanych z poli(chlorku winylu) 103	
6.1.1. Wpływ środków dezynfekcyjnych zawierających chlor	104
6.1.1.1. Zmiany morfologii powierzchni.....	104
6.1.1.2. Zmiany w strukturze chemicznej.....	105
6.1.2. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału.....	108
6.1.3. Wpływ czasu eksploatacji, średnicy i warunków hydraulicznych.....	109
6.1.3.1. Zmiany morfologii powierzchni.....	109

6.1.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej	112
6.2. Zmiany w strukturze przewodów wodociągowych wykonanych z polietylenu	116
6.2.1. Wpływ środków dezynfekcyjnych.....	116
6.2.1.1. Zmiany morfologii powierzchni	116
6.2.1.2. Zmiany w strukturze chemicznej	123
6.2.1.3. Wpływ ozonu i reaktywnych form tlenu – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału	127
6.2.2. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału	129
6.2.3. Wpływ czasu eksploatacji, średnicy i warunków hydraulicznych	131
6.2.3.1. Zmiany morfologii powierzchni	131
6.2.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej	133
6.3. Zmiany w strukturze powłok polimocznikowych	135
6.3.1. Porównanie PMS i PMN	136
6.3.2. Wpływ środków dezynfekcyjnych zawierających chlor	138
6.3.2.1. Zmiany morfologii powierzchni	138
6.3.2.2. Zmiany w strukturze chemicznej	140
6.3.3. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału	141
6.3.4. Wpływ czasu kontaktu i warunków hydraulicznych	143
6.3.4.1. Zmiany morfologii powierzchni	143
6.3.4.2. Zmiany w strukturze chemicznej	146
6.4. Mikroplastik.....	150
6.4.1. Ocena potencjału uwalniania cząstek MP z rur wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych	151
6.4.1.1. PVC.....	151
6.4.1.2. PE	153
6.4.1.3. Żywice polimocznikowe	155
6.4.2. Wtórne zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem w łańcuchu dostaw	157
6.4.2.1. Wtórne zanieczyszczenie mikroplastikiem wody pitnej zasilającej półtechniczne stacje badawcze.....	160
6.4.2.2. SUW1.....	162
6.4.2.3. SUW2.....	165
6.4.3. Ocena ryzyka ekologicznego	168
6.5. Związki organiczne i nieorganiczne stanowiące chemiczne wtórne zanieczyszczenie wody pitnej.....	171
6.5.1. Poli(chlorek winylu) jako źródło zanieczyszczenia chemicznego wody pitnej	171
6.5.1.1. Migracja związków organicznych z PVC	172

6.5.1.2. Migracja z PVC zanieczyszczeń nieorganicznych	174
6.5.2. Potencjał migracji związków organicznych z PE i ich wpływ na parametry organoleptyczne wody pitnej.....	175
6.5.3. Potencjał migracji związków organicznych z żywic polimocznikowych i ich wpływ na parametry organoleptyczne wody pitnej.....	180
6.6. Biofilmy w systemach wodociągowych	187
6.6.1. Migracja związków biodegradowalnych z tworzyw sztucznych do wody.....	187
6.6.2. Rozwój biofilmów na powierzchni materiałów wodociągowych	188
6.6.3. Biokorozja i gromadzenie mikroplastiku w osadach biologicznych.....	191
6.6.3.1. Biokorozja	191
6.6.3.2. Gromadzenie mikroplastiku w osadach biologicznych.....	192
7. Wnioski	196
IV. Literatura	202
Spis rysunków.....	231
Spis tabel.....	235
Załączniki.....	237

Spis skrótów

Skrót	Znaczenie
A	Komórki aktywne
ABS	Akrylonitryl-Butadien-Styren
AFM	Mikroskopia sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
ATBC	Cytrynian acetylotributyłu
ATR-FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z całkowitym wzmocnionym odbiciem i transformacją Fouriera (ang. <i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
b.d.	Brak danych
BBP	Ftalan benzylobutyłu
BF	Obrazowanie w jasnym polu (ang. <i>Brightfield microscopy</i>)
BHT	2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol
BRWO	Biodegradowalny Rozpuszczony Węgiel Organiczny
BZT5	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
CA	Kąt zwilżania (ang. <i>Contact Angle</i>)
CAR/PDMS	Włókno Karboksen/Polidimetylosiloksan
ChZT	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CI	Indeks karbonylowy (ang. <i>Carbonyl Index</i>)
CIPP	Renowacja wykładziną utwardzaną na miejscu (ang. <i>Cure-in-place Pipe</i>)
cPVC	Chlorowany poli(chlorek winylu)
d	Średnica
DBP	Ftalan dibutyłu
DBPs	Uboczne produkty dezynfekcji (ang. <i>Disinfection by-products</i>)
DEHP	Ftalan bis(2-etyloheksylu)
DEHT	Tereftalan bis(2-etyloheksylu)
DEP	Ftalan dietylu
DETA	2,4-diamino-3,5-dietylotoluen
DI	Mikroekstrakcja przez bezpośrednie zanurzenie (ang. <i>Direct Immersion</i>)
DIBP	Ftalan diizobutyłu
DINP	Ftalanu diizononyłu
DMT	Tereftalan dimetylu
DOA	Adypinian dioktylu
DSC	Różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Różnicowa analiza termiczna (ang. <i>Differential Thermal Analysis</i>)
Dz.U.	Dziennik Ustaw
EDS	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ANG. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EPA	Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (ang. <i>Environmental Protection Agency</i>)

EPDM	Kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy
EPS	Pozakomórkowa substancja polimerowa (ang. <i>Extracellular Polymeric Substance</i>)
ESR	Spektroskopia rezonansu spinowego elektronów (ang. <i>Electron Spin Resonance</i>)
EVA	Kopolimer etylenu i octanu winylu
ExPS	Polistyren ekspandowany
FRP	Renowacja wykładziną z kompozytu wzmacnianego włóknem (ang. <i>Fiber-reinforced Polymer</i>)
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GAC	Granulowany węgiel aktywny (ang. <i>Granular Activated Carbon</i>)
GC×GC/ToF-MS	Dwuwymiarowa chromatografia gazowa z analizatorem czasu przelotu i spektrometrem mas
GC-FID	Chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (ang. <i>Gas chromatography-FLame ionization Detector</i>)
GC-MS	Chromatografia gazowa ze spektrometrem mas (ang. <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
GFRP	Polimery wzmacniane włóknem szklanym (ang. <i>Glass Fiber Reinforced Polymer</i>)
GRP	Żywice poliestrowe wzmocnione włóknem szklanym
GUS	Główny Urząd Statystyczny
H	Wskaźnik chemicznego ryzyka polimerowego (ang. <i>Hazard Score</i>)
HAAs	Kwasy halogenooctowe
HALS	Stabilizatory światła (ang. <i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>)
HANs	Haloacetonitryle
HDPE	Polietylen wysokiej gęstości (ang. <i>High Density Polyethylene</i>)
HPLC-ICP(iCRC)MS)	Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
HPLC-MS/MS	Wysokosprawna chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (ang. <i>High-Performance Liquid Chromatography coupled with Tandem Mass Spectrometry</i>)
HPLC-UV	Chromatografia cieczowa z detektorem UV
HS	Ekstrakcja z fazy nadpowierzchniowej (ang. <i>Head Space</i>)
ICP-MS	Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
iCRC	Zintegrowana komora reakcji kolizyjnej (ang. <i>Integrated Collision Reaction Cell</i>)
jtk	Jednostka tworząca kolonie (CFU, ang. <i>Colony-forming Unit</i>)
LC-HRMS	Chromatografia cieczowa ze spektrometrem mas o wysokiej rozdzielczości
LC-MS	Chromatografia cieczowa ze spektrometrem mas
LC-MS/MS	Chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas
LDPE	Polietylen niskiej gęstości (ang. <i>Low Density Polyethylene</i>)
LLDPE	Liniowy polietylen niskiej gęstości (ang. <i>Linear Low Density Polyethylene</i>)

LOD	Granica wykrywalności (ang. <i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Granica oznaczalności (ang. <i>Limit of Quantification</i>)
LZO	Lotne Związki Organiczne
M_PE	Woda po układzie modelowym PE
M_PMN	Woda po układzie modelowym PMN
M_PMS	Woda po układzie modelowym PMS
M_Z	Woda zasilająca układy modelowe
MDA	Metynodanilina
MDI	Difenylometanodiizocyjanian
MDPE	Polietylen średniej gęstości (ang. <i>Medium Density Polyethylene</i>)
MP	Mikroplastik
MTBE	Eter tert-butylo-metylowy
NA	Komórki nieaktywne/martwe
NMR	Magnetyczny rezonans jądrowy (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NP	Nanoplastik
NR	Czerwień nilowa (ang. <i>Nile Red</i>)
OC	Octan celulozy
OIT	Czas indukcji utleniania (ang. <i>Oxidation Induction Time</i>)
ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych
OWO	Ogólny węgiel organiczny (ang. <i>Total Organic Carbon</i>)
P (1/2/3)	Punkt na sieci wodociągowej (1/2/3)
PA	Poliamid
PAA	Kwas poliakrylowy
PAM	Poliakrylamid
PAN	Poliakrylonitryl
PBWP	Plany Bezpieczeństwa Wody Pitnej
PC	Poliwęglan
PE	Polietylen
PEG	Glikol polietylenowy
PEO	Tlenek polietylenu
PES/PEST	Poliester
PET	Poli(tereftalan etylenu)
PEX	Usieciowany polietylen
PEX-A	Usieciowany polietylen (sieciowanie z udziałem nadtlenu)
PEX-B	Usieciowany polietylen (sieciowanie metodą reaktywnego silanu)
PEX-C	Usieciowany polietylen (sieciowanie metodą promieniowania beta)
PFAS	Związki perfluoroalkilowe i polifluoroalkilowe
PFCA	Perfluoroalkilowe kwasy karboksylowe
PI	Jodek propidyny

PL	Renowacja panelowa (ang. <i>Panel Lining</i>)
PLI	Wskaźnik obciążenia zanieczyszczeniem (ang. <i>Pollution Load Index</i>)
PM	Polimocznik
PMMA	Poli(metakrylan metylu)
PMN	Żywica polimocznikowa "nowa"
PMN_T	Odcinek rzeczywisty po renowacji okładziną polimocznikową – PMN
PMPS	Poli(metylofenylosiloksan)
PMS	Żywica polimocznikowa "stara"
POM	Polioksymetylen
PP	Polipropylen
PP-B	Polipropylen blokowy
PP-H	Polipropylen w formie homopolimeru
PP-R	Polipropylen statystyczny
PP-RCT	Polipropylen statystyczny o zoptymalizowanej strukturze krystalicznej
PRI	Wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia (ang. <i>Pollution Risk Index</i>)
PS	Polistyren
PTFE	Poli(tetrafluoro)etylen
PTT	Poli(tereftalan trimetylenu)
PU	Poliuretan
PVC	Poli(chlorek winylu)
PVDF	Poli(fluorek winylidenu)
PWO	Przyswajalny Węgiel Organiczny
QS	Sygnalizacja międzykomórkowa (ang. <i>Quorum Sensing</i>)
RC	Odporność na uszkodzenia mechaniczne (ang. <i>Resistance to Crack</i>)
RF	Moc częstotliwości radiowej
RMS	Średnia kwadratowa (ang. <i>Root Mean Square</i>)
RSG	Redox Sensor™ Green
SAUB	Obszar objęty pasmem (ang. <i>Specific Area Under the Band</i>)
SDR	Stosunek zewnętrznej średnicy rury do grubości jej ścianki
SDWP	System Dystrybucji Wody Pitnej
SEBS	Styren-etylen-butylen-styren
SEM	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa
SEM-EDS	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z detektorem EDS
SIPP	Renowacja natryskowa (ang. <i>Spray In Pipe Place</i>)
SL	Relining długi (ang. <i>Sliplining</i>)
SM	Segmenty miękkie (ang. <i>Soft Segments</i>)
Sn	Współczynnik toksyczności chemicznej zidentyfikowanych polimerów
SPE	Ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME	Mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid Phase Microextraction</i>)

SSC	Detektor światła rozproszonego lasera (ang. <i>Side Scatter</i>)
ST	Segmenty twarde (ang. <i>Hard Segments</i>)
SUW	Stacja Uzdatniania Wody
SUW1	Stacja Uzdatniania Wody A
SUW1_S	Woda sieciowa – obszar zasilania SUW1
SUW1_U	Woda uzdatniona na wyjściu z SUW1
SUW2	Stacja Uzdatniania Wody B
SUW2_S	Woda sieciowa – obszar zasilania SUW2
SUW2_U	Woda uzdatniona na wyjściu z SUW2
SWP	Renowacja spiralną wykładziną rurową (ang. <i>Spiral Wound Pipe</i>)
TCAA	Kwas trichlorooctowy
TCPE	Fosforan tris(2-chloroetylu)
TDI	Tolueno-2,4-diizocyjanian
TGA	Analiza termograwimetryczna
THM	Trihalometany
TN	Azot ogólny (ang. <i>Total Nitrogen</i>)
TXIB	Diizomaślan 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu/Izobutyrat teksanolu
UE	Unia Europejska
UHMW-PE	Polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej
uPVC	Nieplastyfikowany PVC
UV	Promieniowanie ultrafioletowe
VBNC	Stan pośredniej aktywności metabolicznej (ang. <i>Viable But Nonculturable;</i>)
VC/VA	Kopolimer chlorku winylu/octanu winylu
VCM	Niezwiązany monomer chlorku winylu
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia (ang. <i>World Health Organization</i>)
XPS	Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray Diffraction</i>)
Z	Liczba atomowa

Wprowadzenie

Woda jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, a także jest zasobem niezwykle istotnym dla rozwoju gospodarki oraz cywilizacji. Obowiązkiem organów rządzących jest zapewnienie ludności dostępu do produktu o odpowiednio wysokiej jakości. Czynności mające na celu zapewnienie bezpieczeństwa wody przeznaczonej do spożycia, obejmują monitoring parametrów jakościowych oraz zanieczyszczeń w niej obecnych na etapie poboru ze źródeł, na wszystkich etapach zoptymalizowanego procesu uzdatniania oraz podczas transportu do gospodarstw domowych. Kontrolowanie zmian i utrzymanie wysokiej jakości wody na wszystkich etapach łańcucha dostaw jest bardzo trudne, a wymagania jakościowe nakładają na producentów nie tylko konieczność stosowania zaawansowanych procesów uzdatniania i dezynfekcji, ale także obowiązek monitorowania stanu materiałów stosowanych w budowie sieci przesyłowych wody pitnej, ze względu na możliwość jej wtórnego zanieczyszczenia [1].

Woda uzdatniona dostarczana jest do odbiorców za pośrednictwem rozległych sieci dystrybucyjnych, składających się z podziemnych rur wodociągowych wraz z przyłączami do budynków oraz instalacji wewnętrznych [2–4]. Rozbudowywane przez lata sieci wodociągowe charakteryzują się złożoną strukturą materiałową i bardzo zróżnicowanym wiekiem rur, z których część jest w złym stanie technicznym [2,5–8]. W wyeksploatowanych przewodach wodociągowych zachodzą różnorodne procesy biologiczne i fizykochemiczne, które mogą przyczyniać się do wtórnego pogorszenia jakości przesyłanej wody [9–12] manifestującego się pogorszeniem smaku, zapachu oraz wzrostem mętności [13,14], obecnością cząstek stałych (produktów korozji rur) [2,5,13,15–17] czy spadkiem stabilności mikrobiologicznej [13,18–21]. W celu przeciwdziałania opisanym zjawiskom powszechna stała się praktyka stopniowej wymiany rur wykonanych ze stopów metali (np. stali, żeliwa) oraz betonu na rury wykonane z tworzyw termoplastycznych oraz stosowanie bazujących na polimerach technik bezwykopowej renowacji rur [22–25]. Wykorzystywane w tym celu tworzywa sztuczne charakteryzują się prognozowaną ponad stuletnią żywotnością, odpornością na korozję, wytrzymałością mechaniczną, elastycznością, niskimi kosztami produkcji oraz łatwością montażu [26,27]. Niestety, materiały termoplastyczne mają również wady, a ich stosowanie wiąże się z pewnym ryzykiem. Pomimo ciągłych modyfikacji i optymalizacji składu stosowanych tworzyw sztucznych, ulegają one procesowi degradacji szybciej niż oczekiwano, co w konsekwencji negatywnie wpływa na końcową jakość wody pitnej. Dostępne dla PE, PVC, PP i PEX raporty informują zarówno o możliwości uwalniania produktów degradacji polimerów do wody w postaci cząstek stałych o małych rozmiarach określanych jako mikroplastik (MP) [28–34], wtórnym zanieczyszczeniu wody uwalnianymi związkami organicznymi o różnym stopniu toksyczności [26,33,35–39],

jak i o rozwoju biofilmu na wewnętrznych ścianach rur [2,39–42]. Z kolei, na temat wpływu stosowania okładzin polimocznikowych na jakość i bezpieczeństwo wody pitnej nie ma jak dotąd żadnych informacji.

Celem niniejszej pracy jest analiza zjawisk zachodzących wewnątrz przewodów dystrybucyjnych wody pitnej wykonanych z materiałów termoplastycznych podczas eksploatacji oraz zdefiniowanie czynników krytycznych, umożliwiających kontrolę jakości przesyłanej wody pitnej oraz stanu sieci wodociągowych opartych na tworzywach sztucznych. Pozwoli to na ocenę słuszności hipotezy, iż przewody wodociągowe z tworzyw termoplastycznych (oraz żywice polimocznikowe wykorzystywane do bezwykopowego usuwania awarii przewodów wodociągowych) stanowią potencjalne źródło wtórnego zanieczyszczenia chemicznego i mikrobiologicznego transportowanej nimi wody pitnej, co w efekcie przyczynia się do obniżenia jej końcowej jakości. Uzyskane rezultaty badań będą mogły stanowić podstawę do uzupełnienia zapisów Planów Bezpieczeństwa Wody pitnej, zgodnych z wytycznymi zawartymi w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady, dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

I. Część teoretyczna

1. Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

1.1. Regulacje prawne

Terminem „woda przeznaczona do spożycia przez ludzi” określa się wodę, która w składzie nie zawiera substancji szkodliwych, bakterii chorobotwórczych oraz nadmiernych ilości składników mineralnych. Dodatkowo wymaga się, aby woda była klarowna, bezbarwna, nie posiadała zapachu i charakteryzowała się przyjemnym, orzeźwiającym smakiem. Obowiązek zapewnienia dostępu do wody pitnej o odpowiedniej jakości determinuje konieczność stosowania technologii, które będą w stanie skutecznie usuwać niepożądane domieszki wody tak, aby spełniała ona restrykcyjnie określone normy. Na poziomie krajowym przepisy opisujące docelową jakość wody pitnej opierają się o dwa główne akty prawne. Pierwszym jest Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. (Dz.U. 2001 nr 72 poz. 747) o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków, której przedmiotem są regulacje dotyczące zaopatrzenia w wodę pitną i nadzoru jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [43,44]. Drugim aktem prawnym jest Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [45], które zawiera szczegółowe wymagania dotyczące parametrów organoleptycznych, fizykochemicznych oraz bakteriologicznych, a także procedury monitoringu i oceny przydatności do spożycia wody pitnej. Państwa członkowskie Unii Europejskiej zobligowane są do dostosowania przepisów krajowych do norm zawartych w prawie wspólnotowym. Dyrektywa UE z dnia 16 grudnia 2020 roku (2020/2184), dotycząca jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, jest aktualnie obowiązującym aktem prawnym stanowiącym o jakości wody pitnej, który wprowadza wiele nowych wymagań [46]. Z tego względu prowadzone są prace nad nowelizacją obowiązujących przepisów na szczeblu krajowym, tak aby były one zgodne z zapisami w prawie unijnym. Implementacja przepisów międzynarodowych do polskiego prawa ma na celu poprawę bezpieczeństwa zdrowotnego wody pitnej, zapewnienie dostępu całej społeczności do czystej wody oraz dostępu do informacji dotyczących jakości i ceny wody, a także poprawę gospodarowania zasobami wody zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, co gwarantuje innowacyjne podejście w zarządzaniu wodą pitną w obrębie całego łańcucha dostaw. Dodatkowo ustawa wymaga prowadzenia kontroli, regularnego monitorowania i raportowania informacji dotyczących stanu sieci dystrybucyjnych oraz modernizowania infrastruktury wodociągowej, zgodnie z unijnymi standardami, przez organy władzy odpowiadające za zaopatrzenie w wodę i ściśle z nimi współpracujące przedsiębiorstwa wodociągowe.

1.2. Standardy higieniczne dla materiałów pozostających w kontakcie z wodą pitną

Dyrektywa UE dotyczy nie tylko jakości wody przeznaczonej do spożycia, ale zawarte w niej są również minimalne wymagania higieniczne dla materiałów, mających kontakt z wodą pitną, które obejmują:

- *„europejską listę pozytywnych substancji wyjściowych, składów i składników dla różnego rodzaju materiałów, tzn. materiałów organicznych, cementowych, metalowych, emalii, materiałów ceramicznych lub innych materiałów nieorganicznych, które są zatwierdzone do stosowania w produkcji materiałów lub produktów mających kontakt z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi;*
- *metodyki badania i zatwierdzania substancji wyjściowych, składów i składników, a także w stosownych przypadkach maksymalne tolerowane wartości stężeń substancji określane jako tzw. limity migracji;*
- *procedury włączania oraz badania i zatwierdzania substancji wyjściowych, składów lub składników do europejskich list pozytywnych lub dokonywania przeglądów ich włączenia” [46].*

Głównym celem wprowadzenia norm dla materiałów budujących sieć wodociągową jest zapobieganie migracji szkodliwych substancji, a w szczególności metali ciężkich, ale również ograniczenie możliwości rozwoju mikroorganizmów wewnątrz sieci wodociągowej oraz zachowanie jednolitości materiałów stosowanych w obrębie całej Unii Europejskiej. Zapisy zawarte w przepisach kładą duży nacisk na inertność rur względem transportowanej wody pitnej. Oczekiwane jest pełne wdrożenie tych przepisów do 31 grudnia 2026 roku poprzez stosowanie przy projektowaniu nowych instalacji wodociągowych oraz modernizacjach pracującej infrastruktury materiałów posiadających certyfikat zatwierdzony przez UE, a także stały monitoring pracującej infrastruktury wodociągowej pod kątem potencjalnego wtórnego zanieczyszczenia substancjami chemicznymi uwalnianymi ze stosowanych materiałów. Zapisy standaryzujące metody badań produktów przeznaczonych do kontaktu z wodą pitną, obowiązujące na terenie Unii Europejskiej zawarte są w normie PN-EN 12873 [47], która dotyczy ogólnych procedur testowania wyrobów wraz z uwzględnieniem oddziaływania temperatury, czasu kontaktu i składu chemicznego wody. Norma opisuje również szczegółowe wytyczne dla metod oceny migracji związków chemicznych z różnorodnych materiałów do wody w warunkach statycznych i dynamicznych, a także ich wpływu na końcową jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dodatkowo regulacji prawnej podlega również praca laboratoriów

wykonujących testy materiałów, a wszystkie wymagania zawarte są w normie ISO/IEC 17025 [48]. Aktualnie obowiązuje wersja tej normy z roku 2017 [48], a zawarte w niej wymogi zobligowały laboratoria do wdrożenia w pracy większej elastyczności w odniesieniu do standardowo stosowanych metod badawczych, a przede wszystkim podejścia opartego na ryzyku.

1.3. Plany Bezpieczeństwa Wody Pitnej (PBWP)

Koncepcja zarządzania ryzykiem na każdym etapie procesu dostarczania wody pitnej, obejmująca czas od poboru wody ze źródła, poprzez jej uzdatnianie i dostarczanie do konsumentów, została zaproponowana przez Światową Organizację Zdrowia (WHO, ang. *World Health Organization*) i określana jest jako „Plany Bezpieczeństwa Wody Pitnej” (PBWP) [49]. Wdrożenie tego systemu przez przedsiębiorstwa wodociągowe pozwala na usprawnienie pracy całego ciągu zaopatrzenia w wodę pitną. Poza oceną ryzyka (powiązaną z monitoringiem i kontrolą obiektów wodociagowych, na którą składa się monitoring potencjalnych zanieczyszczeń chemicznych, mikrobiologicznych oraz fizycznych, identyfikacja szczególnie podatnych na zanieczyszczenie miejsc takich jak ujęcia wody, stacje uzdatniania oraz sieci wodociągowe, a także regularne badanie jakości wody oraz wprowadzenie systemów wczesnego reagowania na wszelkie alarmujące incydenty), kluczowymi elementami PBWP są również działania zapobiegawcze w postaci odpowiedniego zabezpieczenia ujęć wody oraz utrzymania infrastruktury wodociągowej na odpowiednim poziomie, a także dostarczanie niezbędnych narzędzi pozwalających na podejmowanie działań w sytuacjach kryzysowych np. skażenia wody. Co więcej, system ten kładzie również nacisk na ważność takich inicjatyw jak szkolenia dla personelu oraz informowanie konsumentów o jakości wody. Właściwe wdrożenie PBWP i odpowiednio prowadzona dokumentacja gwarantują skuteczne zarządzanie wodą pitną, co jest niezwykle istotne dla właściwego funkcjonowania społeczeństwa.

1.4. Nowe zanieczyszczenia

W wodzie odnotowuje się obecność nowych zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, które mogą potencjalnie upośledzać prawidłowe działanie układu hormonalnego, a także charakteryzować się działaniem toksycznym oraz zagrażać życiu i zdrowiu organizmów żywych. Dyrektywa UE [46], w oparciu o art. 13, wprowadziła tzw. listę obserwacyjną (ang. „*the watch list*”) w celu ochrony jakości wody pitnej poprzez odpowiednio wczesną identyfikację potencjalnych zagrożeń powstałych na skutek działalności człowieka. Obecnie na liście tej znajdują się związki aktywne hormonalnie: 17-beta-estradiol (limit 1 ng/L) i nonylfenol (związek wykorzystywany podczas produkcji detergentów i tworzyw sztucznych; limit 300 ng/L) [46]. Planowane jest umieszczenie na liście obserwacyjnej, w następstwie

ogłoszenia oficjalnie rekomendowanych metod oznaczenia w wodzie, drobin mikroplastików czyli fragmentów tworzyw sztucznych o wielkościach z zakresu 1 μm – 5 mm [50–52], jednak limity dla MP nie zostały dotychczas określone. Trwające dyskusje i konsultacje związane z poszerzeniem list obserwacyjnych wskazują, że wkrótce znajdą się na nich wybrane farmaceutyki oraz pestycydy. W ostatnich latach zainteresowanie oraz niepokój wzbudzają, odnotowywane coraz częściej w wodach surowych i uzdatnionych, zanieczyszczenia zaliczane do grupy związków perfluoroalkilowych i polifluoroalkilowych (PFAS). Na podstawie dostępnych danych literaturowych ustalono, że PFAS charakteryzują się niezwykle dużą trwałością i łatwo akumulują się w środowisku [53–55]. Aktualnie wiele krajów wprowadza normy określające limity dopuszczalnego stężenia w wodzie pitnej poszczególnych PFAS oraz ustala wytyczne dotyczące monitoringu tych substancji np. najnowsze wytyczne wprowadzone przez UE wskazują chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) jako rekomendowaną metodę analizy [56]. W dyrektywie UE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia zawarto ogólne parametry wraz z ich wartościami dla PFAS. Wyróżniono „PFAS ogółem”, czyli maksymalne dopuszczalne stężenie wszystkich związków z tej grupy w wodzie pitnej na poziomie $< 0,5 \mu\text{g/L}$. Dodatkowo wyróżniono 20 wybranych PFAS, określonych jako „suma PFAS” o łańcuchach węglowych złożonych z 4 – 13 atomów węgla, wśród których wyróżnia się perfluoroalkilowe kwasy karboksylowe (PFCA) oraz kwasy perfluoroalkilosulfonowe (PFSA), których sumaryczne stężenie nie może przekraczać $0,1 \mu\text{g/L}$ [46]. Niektóre PFAS kumulują się w tkankach i narządach ludzi, zwierząt i roślin, powodując skutki toksyczne, w tym zakłócenia w reprodukcji i uszkodzenia płodów [57–59], a także nowotwory [60,61] i zaburzenia w funkcjonowaniu ludzkiego układu hormonalnego [62–64]. Państwa członkowskie UE są zobligowane do stałego monitorowania substancji znajdujących się na liście obserwacyjnej w systemach zaopatrzenia w wodę pitną, raportowania uzyskanych podczas monitoringu wyników i reagowania na wszelkie tendencje do fluktuacji stężeń tych substancji obserwowanych w trakcie prowadzenia badań.

W kontekście tematyki podejmowanej w niniejszej dysertacji największe znaczenie mają najnowsze regulacje prawne dotyczące monitorowania w wodzie pitnej obecności drobin tworzyw sztucznych. Aktualnie obowiązujące przepisy nie precyzują zakresów ilościowych określających dopuszczalny poziom zawartości mikroplastiku w wodzie pitnej, co wynika z braku ujednoliconych metod badawczych, a co za tym idzie wystarczającej liczby danych. W roku 2024, na podstawie art. 13 ust. 6 obowiązującej dyrektywy UE 2020/2184 [46], zostały podjęte działania mające na celu opracowanie, optymalizację i wskazanie rekomendowanych metod pomiaru zawartości i identyfikacji mikroplastiku w wodzie pitnej. Dobór zunifikowanej metody analizy MP w wodzie

pitnej nie jest prostym zadaniem ze względu na ich niejednorodność w zakresie składu, budowy i morfologii. Prawidłowa identyfikacja i kwantyfikacja dodatkowo utrudnione są przez stopień zaawansowania degradacji analizowanego materiału, który determinowany jest czasem bytowania w środowisku i innymi czynnikami przyspieszającymi procesy starzenia tworzyw sztucznych. Decyzją Delegowanej Komisji (UE) 2024/1441 [65] jako rekomendowane metody wykrywania i identyfikacji drobinek mikroplastiku w próbkach wody wskazano metody mikrospektroskopii optycznej IR lub Ramana, gdzie do właściwej identyfikacji wymagane jest porównanie z wzorcowymi widmami polimerów z powszechnie dostępnych bibliotek. Niestety, mikroplastiki obecne w wodzie mogą pochodzić zarówno od polimerów, jak i różnorodnych kopolimerów, a także mogą zawierać w swoim składzie szeroką gamę substancji dodatkowych, co może utrudniać ich jednoznaczną identyfikację. Z tego powodu zaleca się prowadzenie wstępnej identyfikacji przez porównanie z „polimerami priorytetowymi”, do których zalicza się [65]:

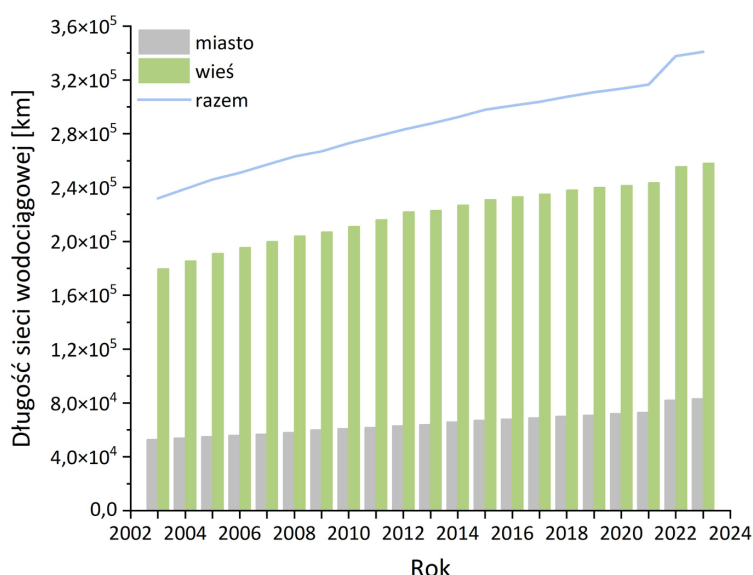
- polietylen (PE),
- polipropylen (PP),
- politereftalan etylenu (PET),
- polistyren (PS),
- polichlorek winylu (PVC),
- poliamid (PA),
- poliuretan (PU),
- polimetakrylan metylu (PMMA),
- politetrafluoroetylen (PTFE).

Monitoring zawartości mikroplastiku na poziomie procesów jednostkowych, ciągów technologicznych czy w wodach uzdatnionych opuszczających zakłady uzdatniania jest stosunkowo łatwy, jednak wyzwanie stanowi kwestia efektywnego kontrolowania zmian zawartości MP w wodzie przepływającej przez złożone systemy wodociągowe.

2. Sieci dystrybucyjne wody pitnej

Systemy zaopatrzenia w wodę pitną są niezwykle istotnym elementem infrastruktury komunalnej, której rozrost napędzany jest tempem rozwoju miast oraz terenów wiejskich. W Polsce obserwuje się intensywny rozwój oraz zmiany w zakresie infrastruktury wodociągowej od lat 90 XX wieku [66–69]. Na podstawie danych zebranych przez Główny Urząd Statystyczny (GUS) można stwierdzić stały wzrost długości sieci wodociągowych (Rys. 1). Trend wzrostowy

szczególnie widoczny jest w przypadku wiejskich sieci dystrybucyjnych, co determinowane było wsparciem w związku z wdrożeniem finansowanego z unijnych środków „Programu rozwoju obszarów wiejskich” i wynikającej z niego zwiększonej ilości inwestycji w zakresie infrastruktury techniczno-sanitarnej [70]. Specyfika sieci dystrybucji wody pitnej na obszarach wiejskich różni się od wodociągów w dużych miastach, a jest to związane z gęstością zaludnienia, stopniem zaawansowania technologii stosowanych przy budowie sieci wodociągowej na tamtym obszarze, czy źródłami ujmowanej wody. Na terenach wiejskich występują głównie długie odcinki sieci, charakteryzujące się niskim ciśnieniem przepływającej wody, zbudowane z rur o średnicach z zakresu 50 – 250 mm. Natomiast na terenach miejskich stosuje się rury o większych średnicach z zakresu 100 – 1000 mm, w których występuje znacznie wyższe ciśnienie wody, sprzyjające powstawaniu awarii [71,72].



Rys. 1. Rozwój sieci wodociągowej w Polsce w latach 2003-2023 na podstawie danych GUS

Sieć wodociągowa to rozbudowany system przewodów dostarczających wodę pitną wraz z obiektami technologicznymi, wśród których wyróżnia się stacje uzdatniania wody, zbiorniki retencyjne oraz przepompownie, a także różnego rodzaju armaturę np. zasuwy i zawory. Ze względu na różnice w funkcjach oraz średnicach, wyróżnia się trzy podstawowe typy przewodów wodociągowych:

- magistrale – główny przewód dystrybucji wody uzdatnionej, charakteryzujące się średnicą większą od 300 mm,
- przewody rozdzielcze – ich zadaniem jest łączenie magistrali z przyłączami, charakteryzują się średnicą z zakresu 300 – 100 mm,

- przyłącza wodociągowe – dostarczają wodę do gospodarstw domowych, ich średnicę są mniejsze od 100 mm [72].

Opisywane zmiany w obrębie infrastruktury wodociągowej na przestrzeni lat w Polsce, dotyczą również struktury materiałowej sieci dystrybucyjnych. Początkowo dominującymi rodzajami rur były te wytworzone z żeliwa szarego oraz stali, stanowiące około 70% wszystkich rurociągów. Poza nimi w sieci eksploatowane również były rury wykonane z azbestocementu. Jednak wysoka awaryjność rur metalowych oraz rozwój technologii produkcji tworzyw sztucznych przyczyniły się do rozpowszechnienia stosowania przewodów wodociągowych z plastiku, które charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami użytkowymi od klasycznych materiałów. Aktualnie dominującymi tworzywami stosowanymi przez przedsiębiorstwa wodociągowe są PVC oraz PE [67–69,73]. W roku 2008 na terenie Polski całościowy udział rur polietylenowych w strukturze materiałowej sieci wodociągowej wynosił 15,1%, natomiast rur PVC 27,3% [66,73]. Dostępne dane literaturowe wskazują na stały roczny przyrost sieci wykonanych z polietylenu wynoszący ok. 3,8%, a największą wartość tego przyrostu w historii odnotowano na poziomie 28% (lata 1999 – 2000) [68]. Szacuje się, że obecnie około 72% nowych rur instalowanych w sieciach wodociągowych to rury wykonane z PE [66]. W przypadku rur PVC od 1997 roku obserwowana jest niewielka tendencja spadkowa w stosowaniu tego materiału, co wynika najprawdopodobniej z jego kruchości, wrażliwości na niskie temperatury oraz trudności w montażu [67–69]. Dominacja przewodów wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych w systemach dystrybucji wody pitnej jest zjawiskiem ogólnosiwiatowym, np. w Rosji od 2010 roku 86,5% wybudowanych sieci dystrybucyjnych wykonana została z tworzyw termoplastycznych [74], a we Francji dominującym materiałem stosowanym w sieciach wodociągowych jest polietylen (81,6%) [75].

Pomimo tego, że przewody wodociągowe z tworzyw sztucznych stanowią ponad 50% infrastruktury wodociągowej w Polsce, to nadal duży udział przypada tradycyjnie stosowanym materiałom [67–69,73]. Co więcej, znacząca ilość sieci transportujących wodę pitną charakteryzuje się wiekiem przekraczającym 50 lat, czego konsekwencją jest wysoka, w porównaniu do innych Europejskich państw, wartość współczynnika awarii (nie powinna przekraczać 0,2 awarii/km sieci wodociągowej). Awaryjność krajowych systemów rozdzielczych wyniosła w latach 2019 – 2021 na terenie gmin wiejskich 0,3 – 3,7 awarii/km sieci wodociągowej [70,73,75,76]. W związku z tym stale prowadzone są prace mające na celu modernizację oraz wymianę elementów pracujących sieci wodociągowych, których zły stan techniczny może przyczyniać się do pogorszenia jakości wody pitnej. Jest to niezwykle istotne, ponieważ jak już wcześniej wspomniano, parametry jakościowe dla wody pitnej są ściśle kontrolowane.

Zgodnie z najnowszą nowelizacją przepisów, przedsiębiorstwa wodociągowe zobligowane są do prowadzenia monitoringu i oceny jakości wody w obrębie całego łańcucha dostaw wody pitnej do konsumentów, co oznacza, że odpowiedzialność przedsiębiorstw wodociągowych za jakość wody pitnej obejmuje również sieci wewnętrzne w budynkach. Implementacja regulacji prawnych zawartych w Dyrektywie 2020/2184 determinuje konieczność wprowadzenia podejścia opartego na ocenie ryzyka zgodnie z Planami Bezpieczeństwa Wody poprzez identyfikację potencjalnie występujących w systemach zewnętrznych oraz wewnętrznych zagrożeń, czego efektem będzie podniesienie standardów bezpieczeństwa i jakości wody dostarczanej do konsumentów [45,46].

3. Materiały polimerowe najczęściej wykorzystywane do budowy sieci dystrybucyjnych wody pitnej

Złożone systemy wodociągowe przeszły znaczące zmiany w strukturze materiałowej w ciągu ostatnich kilku dekad. Powszechnie stosowane, ale podatne na procesy korozyjne, rury ze stopów metali (np. stal, żeliwo) są stopniowo zastępowane coraz lepszymi tworzywami sztucznymi, takimi jak poli(chlorek winylu) (PVC), polipropylen (PP), polietylen (PE) lub żywice poliestrowe wzmocnione włóknem szklanym (GRP). Od lat 50. XX wieku rozpoczęła się ekspansja systemów opartych początkowo na PVC, a później na PVC i PE. Struktura materiałowa sieci dystrybucyjnych jest zróżnicowana ze względu na obszar dostarczania wody pitnej, ponieważ na terenach silnie zurbanizowanych dominują sieci wodociągowe wykonane z PE, natomiast na terenach słabiej zurbanizowanych częściej stosuje się PVC [17,77,78].

3.1. Rury z polietylenu

Wśród tworzyw termoplastycznych materiałem najczęściej stosowanym jest polietylen (PE), a jego procentowy udział w budowie sieci dystrybucji wody pitnej stale rośnie [9,79]. Polietylen jest tworzywem charakteryzującym się wysoką odpornością na działanie kwasów, zasad, soli i większości związków organicznych. Powstaje w wyniku reakcji polimeryzacji gazów olefinowych (etylenu, propylenu i butylenu) [33]. Istnieją trzy rodzaje polietylenu:

- polietylen wysokiej gęstości (HDPE), który powstaje z granulek PE w procesie polimeryzacji niskociśnieniowej w obecności stabilizatorów w postaci przeciwutleniaczy i charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, plastycznością i stabilnością w niskich temperaturach, gęstość 0,94 – 0,96 g/cm³;

- polietylen średniej gęstości (MDPE), który charakteryzuje się dobrą elastycznością oraz odpornością na pękanie nawet w niskich temperaturach, gęstość 0,926 – 0,940 g/cm³;
- polietylen niskiej gęstości (LDPE), który jest miękki i elastyczny nawet w temperaturach tak niskich jak 60 °C, gęstość 0,915 – 0,935 g/cm³.

Poza podstawowymi odmianami rur polietylenowych, popularnie stosowany jest usieciowany polietylen (PEX), uzyskiwany poprzez sieciowanie granulatu PE zachodzące w połączeniu z etapem wytłaczania. Skuteczne wiązanie łańcuchowe w rurach PEX można osiągnąć poprzez zastosowanie sieciowania z udziałem nadtlenków (PEX-A, stopień sieciowania – 80%), metody reaktywnego silanu (PEX-B, stopień sieciowania – 80%) lub metody promieniowania beta (PEX-C, stopień sieciowania – 75%) [9,80]. Efektem procesu sieciowania jest wytworzenie łańcuchów polimerowych związanych za pomocą mostków tlenowych, co zapewnia wysoką odporność rur PEX na uszkodzenia mechaniczne w podwyższonych temperaturach [9], dzięki czemu materiał ten znacznie lepiej nadaje się do transferu gorącej wody w porównaniu z rurami HDPE [81].

Obecnie rurociągi wody pitnej budowane są głównie z wykorzystaniem rur HDPE, które cechuje odporność na pękanie, zmniejszona przenikalność jonów i niskocząsteczkowych związków organicznych ze środowiska zewnętrznego oraz odporność na czynniki utleniające [33,82]. Najczęściej w sektorze wodociągowym wykorzystywane są rury PE 100, które zastąpiły model PE 80, ze względu na lepsze parametry wytrzymałościowe (większa tolerancja wysokiego ciśnienia), dzięki czemu mogą mieć cieńsze ścianki i zachowywać taką samą odporność na ciśnienie jak PE 80 o tej samej średnicy zewnętrznej. Systemy dystrybucji wody pitnej budowane są z rur o średnicach zewnętrznych z zakresu 16 – 630 mm, co zostało określone w normie PN-EN 12201 [83]. Poszukiwanie materiałów charakteryzujących się coraz lepszymi właściwościami użytkowymi determinuje wprowadzanie licznych modyfikacji w obrębie wytwarzania rur, np. powstanie najnowszej generacji rur PE 100 o podwyższonej odporności na powolne pękanie (SCG, ang. *Slow Crack Growth*) oraz większej odporności na uszkodzenia mechaniczne o nazwie PE 100RC (ang. *Resistance to Crack*). Rury te wykorzystywane są na terenach narażonych na szczególnie intensywne obciążenia mechaniczne, a także sprawdzają się w technologiach bezwykopowych [84]. Ze względu na swoją elastyczność polietylen jest popularnym materiałem wykorzystywanym w bezwykopowej renowacji, zarówno jako utwardzalne wykładziny (CIPP, ang. *Cured In Place Pipe*), ale także w metodach konstrukcyjnych polegających na wsuwaniu nowych rur PE do naprawianego rurociągu (SL, ang. *Sliplining*) lub technikach wykorzystujących odkształcone rury PE, które po wprowadzeniu do wnętrza rury uzyskują właściwy kształt i ściśle

dopasowanie [85,86]. Dodatkowo wprowadzane są różne innowacyjne sposoby wykorzystania polietylenu np. jako powłoki zabezpieczającej różnego rodzaju rury wodociągowe. Przykładem tego typu zastosowania są „Rurociągi TT PE” produkowane przez firmę „Saint-Gobain”, która wprowadziła na rynek rury z żeliwa sferoidalnego, wyposażone w wewnętrzną powłokę ochronną przed wysoce agresywnym środowiskiem, zawierającą cynk oraz warstwę polietylenu o grubości 2 mm [87].

3.2. Rury z poli(chlorku winylu)

Drugim najpopularniejszym materiałem polimerowym w sektorze wodociągowym jest poli(chlorek winylu) (PVC) otrzymywany w wyniku polimeryzacji chlorku winylu. W systemach wodociągowych, zastosowanie znajdują rury wykonane z twardej odmiany tego materiału, którym jest nieplastyfikowany PVC (uPVC). Materiał ten charakteryzuje się gładkimi ścianami wewnętrznymi, zwiększoną odpornością na uderzenia oraz odpornością na korozję, jednak może pracować jedynie w zakresie temperatur 0 °C – 60 °C [35]. Spowodowane jest to wrażliwością uPVC na podwyższoną temperaturę, która powoduje zniszczenie polimeru na skutek reakcji utleniania lub sieciowania. W celu zwiększenia wytrzymałości rur PVC do polimeru dodawane są różne dodatki, w tym plastyfikatory (obniżające temperaturę formowania PVC), smary, wypełniacze, modyfikatory udarności, pigmenty, przeciwutleniacze i stabilizatory termiczne [33,88,89]. Przeciwutleniacze stosowane w przetwórstwie polimerów obejmują: bisfenol A, związane fenole np. 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol (BHT) i chinony [88,89]. Dodatek stabilizatorów, takich jak związki na bazie ołowiu i cyny, zapobiega rozkładowi termicznemu, a także chroni materiał przed promieniowaniem UV. W celu poprawy właściwości użytkowych, PVC poddaje się procesowi dodatkowego chlorowania, co pozwala na uzyskanie materiału o wyższej odporności termicznej (do ok. 100 °C) oraz większej elastyczności i odporności na trudne warunki środowiska. Chlorowany poli(chlorek winylu) (cPVC) charakteryzuje się wyższą od uPVC zawartością chloru (do 60%), a dzięki większej odporności termicznej znajduje zastosowanie także w instalacjach wody ciepłej [90,91]. W sieciach wodociągowych instalowane są rury PVC o średnicach zewnętrznych z zakresu 50 – 315 mm, które spełniają wymagania dla materiałów pracujących przy ciśnieniu roboczym rzędu 10 bar (PN10) oraz 16 bar (PN16). Parametry materiałów dopuszczonych do stosowania w sieciach wodociągowych zawarte są w normie PN-EN ISO 1452 [92].

3.3. Rury z polipropylenu

Zastosowanie w budowie sieci wodociągowych znajdują również rury polipropylenowe (PP), chociaż są one mniej popularne od PE oraz PVC i stosowane są głównie w instalacjach

wewnętrznych [93–95]. W przypadku rur PP wyróżniamy ich trzy odmiany, o różnej budowie makrocząsteczek i wynikającej z niej wytrzymałości oraz zastosowaniu. Najbardziej stosowany w instalacjach wodociągowych jest polipropylen w formie homopolimeru (PP-H), który cechuje wysoka sztywność. Częściej w systemach dystrybucji wody pitnej zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych zastosowanie znajduje polipropylen blokowy (PP-B) oraz polipropylen statystyczny (PP-R) [96,97]. Rury wykonane z PP-R, poza transportem wody zimnej, mogą również mieć zastosowanie w transporcie wody ciepłej do 60 °C. Narażenie na kontakt z wyższą temperaturą znacznie skraca przewidywaną żywotność tego typu rur, która dla temperatury 60 °C wynosi 50 lat, natomiast dla temperatury 70 °C już o 20 lat mniej. Badania trwałości rur PP-R w temperaturze 20 °C dowiodły, że materiał ten może być stosowany zamiennie z rurami PE 80 [96]. Nowoczesną odmianą PP-R jest klasa rur PP-RCT, czyli PP-R o zoptymalizowanej strukturze krystalicznej. Rury z PP-RCT charakteryzują się zwiększoną odpornością na wysokie ciśnienie oraz temperaturę, a dodatkowo zapewniają możliwość stosowania przewodów o cieńszych ściankach w przypadku takich samych obciążeń, wynikających z klas ciśnienia. Jednak głównym zastosowaniem rur PP-RCT są systemy cyrkulacji wody gorącej, ze względu na ich wysoką odporność na pękanie oraz agresywne warunki środowiska [97]. Średnice oraz grubości ścianek rur polipropylenowych w instalacjach wodociągowych podlegają wymaganiom dotyczącym systemów rurowych PP. Typowe średnice zewnętrzne stosowanych rur wynoszą od 16 mm do 110 mm, a klasy ciśnień dla wody zimnej to głównie PN 10 [98].

3.4. Rury z termoutwardzalnych tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknem szklanym (GRP)

Rozwiązaniem stosunkowo nowym, ale zyskującym coraz większą popularność jest wprowadzenie do łańcucha dostaw wody pitnej rur kompozytowych jako alternatywy dla tradycyjnie stosowanych materiałów, ze względu na ich wytrzymałość mechaniczną, odporność na korozję oraz łatwość montażu. Rury wykonane z termoutwardzalnych tworzyw sztucznych (głównie poliestry i winyloestry), wzmocnionych poprzez wprowadzenie do ich struktury włókien szklanych (GRP) są materiałem znajdującym zastosowanie w przemyśle, motoryzacji, budownictwie, ale także w instalacjach wodociągowych i kanalizacyjnych [99–101]. Głównymi składnikami GRP, budującymi materiał w co najmniej 98%, są dwutlenek krzemu (piasek kwarcowy), krzemiany glinowo-wapniowe (włókno szklane) oraz termoutwardzalne żywice poliestrowe [101]. GRP powstaje na skutek wytworzenia naprzemiennych warstw włókna szklanego, żywicy oraz piasku, a także poprzez wprowadzenie warstw substancji dodatkowych np. barwników. W materiale tym włókna szklane w różnej postaci (krótkie lub długie) umocowane są w matrycy polimeru. Proces produkcji tego typu rur opiera się na technologii odlewania

odśrodkowego lub nawijaniu włókien [99–101]. Rury GRP posiadają dodatkowe warstwy wykonane z żywicy polimerowej, które pełnią funkcję ochronną [100]. Końcowa struktura kompozytu składa się z rdzenia oraz dwóch warstw konstrukcyjnych. Cechą wyróżniającą ten materiał spośród innych jest jego niezwykle wysoka stabilność i żywotność szacowana na okres nawet do 150 lat [101]. Doniesienia literaturowe na temat rur GRP są podstawą do rozpowszechnienia tego materiału w systemach wodociągowych, o czym można przekonać się na podstawie miasta Yanbu, gdzie cała instalacja wykonana z rur cementowo-azbestowych została wymieniona na rury GRP. Następnie przez okres 5 lat prowadzono badania jakości wody transportowanej siecią wodociągową wykonaną całkowicie z materiału kompozytowego, co pozwoliło na określenie zdatności wody kranowej w Yanbu do spożycia. Wykazano, że ma ona parametry porównywalne lub lepsze niż wody butelkowane. Wskazuje to na wysokie bezpieczeństwo stosowania rur GRP w sieci wodociągowej, pozwalające na zachowanie wysokiej jakości wody pitnej [102].

4. Wpływ materiałów termoplastycznych na jakość przesyłanej wody

4.1. Wpływ rur wodociągowych na wtórne zanieczyszczenie chemiczne wody pitnej

Rury wykonane z tworzyw sztucznych mają złożony skład chemiczny. Otrzymywane są w wieloetapowych procesach, które wymagają zastosowania różnorodnych związków chemicznych, wśród których można wyróżnić główne substraty, katalizatory reakcji oraz substancje dodatkowe np. plastyfikatory, stabilizatory, barwniki, które potencjalnie mogą charakteryzować się działaniem szkodliwym lub toksycznym dla zdrowia. W konsekwencji, kontakt przesyłanej wody pitnej z materiałem rury może przyczynić się do jej wtórnego zanieczyszczenia, co było przesłanką do podjęcia przez organy rządzące czynności mających na celu ujednolicenie przepisów regulujących wprowadzanie różnego rodzaju polimerowych rur do infrastruktury wodociągowej. Źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej mogą być zarówno związki dodawane do polimeru na etapie produkcji, jak i te uwalniane w wyniku degradacji materiału. Stwierdzono, że związki dodawane do polimeru na etapie syntezy migrują z materiału do wody poprzez bezpośrednią dyfuzję związków organicznych lub są uwalniane do wody w wyniku rozkładu materiału podczas starzenia i/lub na skutek działalności mikroorganizmów zasiedlających wewnętrzną powierzchnię rury. W grupie czynników znacząco przyczyniających się do degradacji tworzyw sztucznych wyróżnia się temperaturę, obciążenia mechaniczne, promieniowanie UV i obecność silnych utleniaczy, takich jak ozon, tlenek chloru (IV) lub chlor [80]. Działania polegające na wprowadzeniu dodatku antyutleniaczy na etapie syntezy, mają na celu zapobieganie degradacji polimerów podczas przetwarzania i wydłużenie ich żywotności [82]. Niestety, w wyniku degradacji

oksydacyjnej, która jest procesem powszechnie obserwowanym w sieciach dystrybucyjnych, ze względu na stosowanie środków dezynfekcyjnych, powstają liczne produkty uboczne, w tym na przykład fenole lub chinony [82]. Zdecydowana większość opublikowanych prac poświęconych tematyce migracji związków z rur z tworzyw sztucznych do wody to badania modelowe, laboratoryjne lub na małą skalę. Ich wyniki wskazują na wysoki potencjał uwalniania licznych substancji chemicznych o różnej toksyczności do wody pitnej przesyłanej rurami PE i PVC, ale nie pokazują, w jakim stopniu obecność tych wtórnych zanieczyszczeń wpływa na jej jakość i bezpieczeństwo. Niewiele wiadomo również na temat dynamiki tych procesów. Wskazuje to na lukę informacyjną, która biorąc pod uwagę powszechne stosowanie rur z tworzyw sztucznych, powinna zostać wypełniona. Zagadnienie potencjalnego zanieczyszczenia wody pitnej związkami chemicznymi jest tematem, który stale podlega licznym badaniom w celu aktualizacji wiedzy na temat wtórnego zanieczyszczenia wody, wynikającego ze stosowania tworzyw sztucznych i ich potencjalnego zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi. Efektem prowadzenia tych analiz jest wprowadzenie np. przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA, ang. *Environmental Protection Agency*) list podsumowujących potencjał uwalniania związków o różnym charakterze chemicznym do wody pitnej, co ma ułatwić monitoring tych substancji i zapewnienie bezpieczeństwa wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [103]. Dostępne dane literaturowe pozwoliły na przygotowanie przez Pizzurro i in. [104] listy 163 związków chemicznych uwalnianych z tworzyw sztucznych do wody, które podzielono na 38 oddzielnych grup chemicznych, wśród których wyróżniono m.in. alkilofenole, chinony, związki halogenowe, węglowodory i związki organocynowe [104].

4.1.1. Migracja związków chemicznych z rur polietylenowych

Dane literaturowe, pochodzące z badań laboratoryjnych, wskazują na tendencję rur polietylenowych (LDPE, MDPE i HDPE, PEX) do uwalniania lotnych związków organicznych [105,106]. Związki te, uwalniane w wyniku uszkodzenia łańcucha polimeru, to przede wszystkim aldehydy, ketony, estry i węglowodory aromatyczne [26,36,37]. Ich obecność w wodzie pitnej może powodować pogorszenie jej właściwości organoleptycznych, zwłaszcza zapachu [107]. W przypadku wody dystrybuowanej w modelowych systemach wykonanych z rur PE o wysokiej gęstości (HDPE) zaobserwowano bardziej intensywny zapach i wyraźniejszy smak w porównaniu z wodą kontaktującą się z PVC. Wykazano, że wśród rozpoznawanych zapachów wody dominowały chemiczne, plastikowe i gnilne, natomiast w przypadku smaku - plastikowy i chemiczny [105]. Źródłem zapachu w rurach wykonanych z HDPE są głównie alkilofenole, estry, aldehydy i ketony, natomiast w rurach wykonanych z LDPE o zapachu wody decyduje obecność związków karbonylowych i alkoholi [80]. Modelowe testy migracji udowodniły, że rury wykonane z PE i PEX

uwalniają około 100 różnych związków organicznych, wśród których wyróżniamy dodatki takie jak przeciwutleniacze, plastyfikatory, środki zwiększające stabilność termiczną, regulujące lepkość itd., produkty degradacji powstałe w wyniku reakcji rodnikowej przeciwutleniaczy, przerwane łańcuchy PE, które posiadają polarną grupę tlenową (np. estry i aldehydy) [82]. Według raportu Pizzurro i in. [104] wśród związków wymywanych z rur polietylenowych (PEX>PE=HDPE) dominują alkilofenole oraz chinony, które ze względu na często wysoką lotność mogą wpływać na parametry organoleptyczne wody pitnej. Zidentyfikowane związki organiczne, migrujące ze ścianek rur polietylenowych do wody wodociągowej, stanowiące jej wtórne zanieczyszczenie to przede wszystkim: 7,9-di-tert-butyl-1-oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dion, 4-etylofenol, 4-tert-butylofenol, 2,6-di-tert-butylo-p-benzochinon, 2,4-di-tert-butylofenol, 3,5-di-tert-butylo-4-hydroksystyren, 3,5-di-tert-butylo-4-acetofenon, 3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyacetoftenon [104,108,109], eter tert-butylo-metylowy (MTBE) [9,38,104,109], a także estry, aldehydy, ketony, węglowodory aromatyczne i terpeny [79,104,110], będące produktami degradacji stosowanych przeciwutleniaczy lub polimerów. Wśród związków migrujących z rur PE do wody istotną grupę stanowią również przeciwutleniacze, w tym: tetrakis(3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenilo)propionian pentaerytrytolu (Irganox 1010), 3,5-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksybenzenopropionian tiodi-2,1-etanodiyolu (Irganox 1035), 3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenilo)propionian oktadecylu (Irganox 1076) i 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol (BHT)) [79,80]. Dostępne wyniki badań wykazały, że proces uwalniania przeciwutleniaczy z rur PE zależy od środowiska (np. woda z tlenem i bez, obecność azotanów), a także od rodzaju polietylenu (HDPE, liniowy polietylen niskiej gęstości (LLDPE)) i właściwości samych związków pełniących funkcje przeciwutleniaczy, np. od ich polarności [111]. W środowisku wodnym migracja związków organicznych jest najbardziej intensywna w przypadku LLDPE. W badaniach Whelton i in. [80] najszybciej migrującym przeciwutleniaczem był polarny Santonox R (4,4'-tiobis(3-metylo-6-tert-butylofenol)), a najwolniej znacznie mniej polarny Irganox 1081 (2,2'-tiobis(6-tert-butylo-p-krezol)). Można zatem stwierdzić, że stopień migracji zależy zarówno od struktury polimeru, jak i właściwości samego przeciwutleniacza. W Tabeli 1 przedstawiono najczęściej identyfikowane w wodzie pitnej związki migrujące z rur polietylenowych.

Tabela 1. Związki uwalniane do wody podczas eksploatacji rur PE

MATERIAŁ	UWALNIANE ZWIĄZKI	ŹRÓDŁO
POLIETYLEN (PE)	ANTYUTLENIACZE	
	2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol (BHT)	[79,80]
	Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian pentaerytrytolu (Irganox 1010)	
	3,5-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksybenzenopropionian tiodi-2,1-etanodiyłu (Irganox 1035)	
	3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian oktadecylu (Irganox 1076)	
	4,4'-tiobis(3-metylo-6-tert-butylofenol) (Santonox R)	[80,111]
	2,2'-tiobis(6-tert-butylo-p-krezol) (Irganox 1081)	
	ZWIĄZKI POCHODZĄCE Z ANTYUTLENIACZY	
	7,9-di-tert-butyl-1-oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dion	[104,108,109]
	4-etylofenol	
	4-tert-butylofenol	
	2,6-di-tert-butylo-p-benzochinon	
	2,4-di-tert-butylofenol	
	3,5-di-tert-butylo-4-hydroksystyren	
	3,5-di-tert-butylo-4-acetofenon	
	3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyacetofenon	
	Eter tert-butylo-4-metylowy (MTBE)	[9,38,104,109]
	INNE SUBSTANCJE DODATKOWE	
	Tris(2-chloroetylo)fosforan (TCPE) – plastyfikator, regulator lepkości, środek zmniejszający palność	[79,112,113]
	1-dodekanetiol – plastyfikator	
	N,N-dibutyloformamid – środek zwiększający stabilność termiczną	
	4-metylo-1H-benzotriazol – inhibitor korozji	
	Diizomaślan 2,2,4-trimetylopentano-1,3-diolu (TXIB) – plastyfikator, regulator lepkości	
	FRAGMENTY ŁANCUCHA GŁÓWNEGO POLIMERU	
	Estry np. heksanian etylu, octan butylu, octan izopropylu	[79,104,110]
	Aldehydy np. dekanal, nonanal, 3-metylo-2-butenal	
	Ketony np. cykloheksanon, cyklopentanon, dekan-2-on	
Węglowodory aromatyczne np. benzen, styren, toluen		
Terpeny np. limonen, α-pinen,		
Alkohole np. alkohol tert-butylo-4-metylowy, 2,5-dimetyloheksano-2,5-diol	[80,104]	
Związki heterocykliczne np. 1,3-benzotiazol, tetrahydrofuran	[104]	

4.1.2. Migracja związków chemicznych z rur wykonanych z poli(chlorku winylu)

Rury wodociągowe wykonane z poli(chlorku winylu) również są potencjalnym źródłem wtórnego chemicznego zanieczyszczenia wody pitnej. Dostępne wyniki badań wskazują na tendencje do wymywania z rur PVC oraz cPVC węglowodorów aromatycznych, m.in. benzenu, etylobenzenu, ksylenu, styrenu oraz pochodnych węglowodorów, spośród których najczęściej uwalniane są ketony, aldehydy i alkohole [104]. Jedną z głównych grup związków identyfikowanych w wodzie po kontakcie z wszystkimi rodzajami rur PVC są związki halogenowe oraz halogenowane węglowodory tj. chlorofenol, 1,2-dichloroetan, bromoform lub dibromochlorometan [104]. Należy jednak zauważyć, że migracja związków organicznych z rur PVC obserwowana w badaniach laboratoryjnych nie powoduje wyraźnych zmian zapachu w analizowanych próbkach [89]. W przypadku zarówno PVC, jak i cPVC odnotowano obecność w wodzie epichlorohydryny, która jest związkiem toksycznym oraz kancerogennym [114]. Co więcej, wśród zidentyfikowanych związków obecny był także monomer chlorku winylu o udowodnionym działaniu kancerogennym. W badaniach przeprowadzonych dla wody pobranej z reaktorów rurowych w laboratorium oraz próbek wody kranowej (15 prób), mających na celu określenie stężenia chlorku winylu w wodzie transportowanej przewodami wykonanymi z PVC/cPVC, odnotowano stężenie rzędu dziesiątek ng/L po kilku dniach oraz dziesięciokrotnie większą wartość po dwóch latach pracy układu [91]. Jednak nawet tak długi okres eksploatacji i nocne stagnacje nie spowodowały przekroczenia maksymalnego dopuszczalnego stężenia chlorku winylu w wodzie pitnej, wynoszącego 2 mg/L (według standardów EPA [103]). Z kolei, wyniki badań uzyskane podczas testów porównawczych dla reaktorów zasilanych wodą chlorowaną i odchlorowaną sugerują, że chlorek winylu może powstawać jako uboczny produkt dezynfekcji i gromadzić się w wodzie nie tylko na skutek wymywania z rur, ale także stanowić uboczny produkt reakcji między materiałem i stosowanymi dezynfektantami [91]. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że istotnym wtórnym zanieczyszczeniem wody pitnej jest stosowany powszechnie w produkcji tworzyw sztucznych plastifikator – ftalan dibutyłu (DBP) [115–118]. Określono, że PVC jest materiałem o dużym potencjale do uwalniania ftalanów. Obecność w wodzie ftalanu dibutyłu po kontakcie z fragmentami PVC została zaobserwowana na etapie badań laboratoryjnych [118]. Autorzy opisali trzyetapowy mechanizm uwalniania DBP z PVC, a jako czynniki sprzyjające wskazali podwyższoną temperaturę, ekspozycję na światło i stopień rozdrobienia polimeru (cząstki mniejsze mają większą powierzchnię właściwą niż większe, co skutkuje większą powierzchnią kontaktu z wodą, a to z kolei sprzyja uwalnianiu DBP). Ponadto migracja ftalanu dibutyłu z PVC zachodzi w sposób ciągły, co wskazuje na stałe uwalnianie ftalanu do wody przez wiele lat użytkowania rury [118]. Poza powszechnie znanym DBP, EPA

zwróciło uwagę na inny związek z grupy plastyfikatorów stosowanych m.in. podczas produkcji rur PVC, którego obecność w wodzie pitnej powoduje coraz większy niepokój – ftalanu diizonylu (DINP). Migracja tego związku jest inicjowana przez naprężenia mechaniczne, ciśnienie wody oraz temperaturę. Obecność DINP w wodzie pitnej może powodować zaburzenia hormonalne oraz działać toksycznie na rozrodczość [103,104].

Tematyka związana z wtórnym zanieczyszczeniem wody pitnej przez PVC dotyczy również metali ciężkich. Obecność niektórych metali ciężkich (Fe, Mn, Se, U) w wodzie jest zjawiskiem naturalnym, ponieważ dostają się one do wód gruntowych na skutek procesu rozpuszczania minerałów pochodzących ze skorupy ziemskiej [119]. Jednak dane literaturowe sygnalizują obecność w wodzie wodociągowej również innych metali ciężkich. Co więcej, notowany jest wzrost ich zawartości w wodzie pobranej z kranów konsumentów w porównaniu z ich stężeniem w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej, co sugeruje wtórne zanieczyszczenie wody uzdatnionej metalami ciężkimi w wyniku ich migracji z rur przesyłowych. Szczególnie dotyczy to metali takich jak Pb, Sn, Zn, Ni, Cu, Cd, Ba [35,120,121]. Jednym z potencjalnych źródeł metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi są rury z PVC. Zjawisko to jest niepokojące ze względu na szkodliwe działanie ołowiu i związków cyny na zdrowie ludzi, zwłaszcza w przypadku ekspozycji dzieci [33,80]. Liczne dane literaturowe potwierdzają obecność w wodzie pitnej transportowanej rurami PVC związków ołowiu oraz związków cynoorganicznych [89,91,104,122,123]. Ołów znajduje zastosowanie jako stabilizator termiczny do produkcji rur z nieplastyfikowanego PVC (uPVC) [116]. Dostępne wyniki badań, dotyczące uwalniania do wody pitnej ołowiu z rur wykonanych z uPVC wskazują, że proces ten faktycznie zachodzi, a jego intensywność zależy od czasu kontaktu, a także właściwości fizykochemicznych wody takich jak pH i temperatura [35,116]. Rury przeznaczone do kontaktu z wodą pitną wykonane z PVC najczęściej stabilizowane są związkami zawierającymi cynę [33]. Jako środki stabilizujące materiał wykorzystywane są związki cynoorganiczne i to właśnie one są grupą najliczniej identyfikowaną w próbkach wody, mającej kontakt z rurami PVC [105,110,124,125]. Najpopularniejsze w tej grupie są pochodne izooktylosulfonylooctanu (np. dimetylocyna, butylocyna i oktylocyna). Podczas prowadzenia badań modelowych nad potencjałem wymywania związków cynoorganicznych zaobserwowano jednak stopniowy spadek zawartości tributyllocyny, dibutylocyny i monobutylocyny w próbkach wody stagnującej w modelowych rurach PVC przez okres 10 dni [126]. Z kolei, w innych badaniach modelowych, określono znaczenie czasu kontaktu rur uPVC z wodą na stopień migracji metali, stosowanych jako stabilizatory. W przypadku ołowiu już po 10 h kontaktu odnotowano stężenie na poziomie 0,43 mg/L, które po 48 h wzrosło do 0,78 mg/L. Wydłużający się czas kontaktu materiału z wodą powodował spadek tempa migracji

Pb, co najprawdopodobniej spowodowane jest początkową migracją Pb z powierzchni. Identyczną tendencję zaobserwowano w przypadku migracji Sn, której stężenie w wodzie po 48 h wyniosło 0,31 mg/L, a także pozostałych oznaczonych metali (Ca, Ba, Cd) [35]. Cytowane badania dotyczyły również wpływu temperatury wody (35 °C oraz 45 °C) po 48 h kontaktu z materiałem na potencjał migracji metali z uPVC do wody. Zaobserwowano, że stężenia wszystkich oznaczonych metali (Sn, Pb, Ca, Cd, Ba) były wyższe w wodzie o temperaturze 45 °C, w porównaniu z wodą o temperaturze 35 °C. Różnica była szczególnie widoczna w przypadku stężenia Sn (35 °C – 0,489 mg/L, 45 °C – 0,673 mg/L). Natomiast w przypadku Pb różnica ta była niewielka, co prawdopodobnie wynika z faktu, że ekstrakcja tego metalu zachodzi szybciej w wyższych temperaturach niż te użyte w badaniu [35]. Przy produkcji PVC wykorzystywane są również stabilizatory na bazie mydeł metalicznych, których działanie opiera się na procesie wymiany jonowej między chlorem a ligandem metalu. Najstarszymi przykładami mydeł metalicznych, wykorzystywanych jako stabilizatory termiczne są karboksylany Ba/Cd, jednak ze względu na toksyczność kadmu aktualnie nie są one powszechnie stosowane. Obecnie najpopularniejszym stabilizatorem termicznym w wielu krajach jest mydło Ba/Zn, ze względu na swoją stabilność i długi czas działania. W celu zwiększenia bezpieczeństwa stosowanych materiałów, jako alternatywne rozwiązanie coraz częściej do PVC wprowadzane są stabilizatory na bazie wapnia (Ca/Zn), jednak nie działają one tak skutecznie jak Ba/Zn [127]. W testach wymywania udowodniono, że niskie pH wody zwiększa tendencję do wypłukiwania z rur wodociągowych PVC stabilizatorów na bazie mydeł metalicznych (np. baru (II), strontu (II) lub wapnia (II)) [127], przy czym najwyższe stężenia analizowanych dodatków uwalniane są w początkowej fazie eksperymentów, a następnie ich zawartość spada w wyniku stabilizacji układu [126,128]. Związki uwalniane z rur PVC zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Związki uwalniane do wody podczas eksploatacji rur PVC

MATERIAŁ	UWALNIANE ZWIĄZKI	ŹRÓDŁO
POLI(CHLOREK WINYLU) (PVC)	SUBSTRATY I ZWIĄZKI HALOGENOWE	
	Niezwiązany monomer chlorku winylu (VCM)*	[89,91,104,122]
	Związki halogenowe np. epichlorohydryna*, chlorofenol*	[104]
	Węglowodory halogenowe np. 1,1,1-trichloroetan, dibromochlorometan, cis-1,2-dichloroetylen*	
	STABILIZATORY	
	Pb i związki ołowiu	[35,104]
	Związki cynoorganiczne np. dimetylocyna*, butylocyna*, tributyllocyna*, oktylocyna	[104,105,110,125,126]
	Metale np. Sn, Ab*, Ba, Ca, Na, Sr	[104,126–128]
	PLASTYFIKATORY	
	Ftalan dibutyli (DBP)*	[104,115–118,123]
	Ftalan diizononyli (DINP)*	[104]
	Ftalan bis(2-etyloheksyli)*	
	INNE ZWIĄZKI	
	Aldehydy np. heksanal, nonanal, 2-metylobutanal, formaldehyd*	[104,105,110,125]
	Ketony np. cykloheksanon*, keton metyloetylowy*	
	Alkohole np. 2-etyloheksan-1-ol*	
	Węglowodory aromatyczne np. benzen, etylobenzen, (m/o/p-) ksylen, toluen, styren*	

* Związki uwalniane również z cPVC

4.1.3. Migracja związków chemicznych z innych materiałów stosowanych do dystrybucji wody

Dominacja rur wykonanych z polietylenu oraz poli(chlorku winylu) w sieciach wodociągowych sprawia, że to głównie te materiały badane są pod kątem ich wpływu na jakość transportowanej wody pitnej. W przypadku rur GRP nie ma dostępnych badań na temat potencjalnej migracji związków do wody i można je jedynie porównywać z danymi dla podobnych do nich materiałów np. żywic poliestrowych. Jednak na podstawie obecnie dostępnych danych dotyczących praktycznego wykorzystania GRP, materiał ten nie wprowadza związków pogarszających jakość wody pitnej [102]. W kontekście badań nad rurami PP ustalono, że materiał ten jest źródłem niepożądanych związków organicznych w wodzie, w tym przede wszystkim produktów degradacji antyutleniaczy np. 7,9-di-tert-butyl-1-oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dionu, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroksybenz-aldehydu i 2,4-di-tert-butylofenolu. Dodatkowo w wodzie po kontakcie z PP występują węglowodory aromatyczne (toluen), alkohole (2,3-dimetylo-1-butanal), ketony (4-metyloheptan-2-on) i aldehydy (2-etylobenzaldehyd). Jednak ilość uwalnianych związków organicznych w porównaniu z PE i PVC jest znacznie mniejsza i nie wpływa istotnie na parametry organoleptyczne wody pitnej [104,129,130]. PP poddano

również analizie pod kątem możliwości uwalniania metali na skutek degradacji stabilizatorów w postaci soli metali ciężkich. W badaniach rur poddanych starzeniu przez okres do 20 tygodni, w których stagnacja wody trwała 72 h ustalono, że PP wykazuje tendencję do wtórnego zanieczyszczenia wody żelazem (0,081 mg/L) oraz ołowiem (0,046 mg/L), jednak poziomy te są bardzo niskie w porównaniu do innych testowanych materiałów (PVC, ocynkowane żelazo) [131].

4.2. Przenikanie związków przez rury wykonane z PE i PVC

Powszechne stosowanie przewodów wodociągowych z tworzyw sztucznych rozwiązuje problemy wynikające z korozyjności i związanej z nią wysokiej awaryjności rur ze stopów metali [17,78], jednak wiąże się z innego rodzaju negatywnymi zjawiskami. Rury PE i PVC, podczas eksploatacji w sieci wodociągowej, ulegają stopniowej degradacji w obrębie struktury polimeru, co powoduje wzrost podatności materiału na przenikanie różnych zanieczyszczeń z otaczającego środowiska do transportowanej wody [39,107,132]. Zaobserwowano, że niepożądane związki, np. pochodne ropy naftowej, rozpuszczalniki organiczne i pestycydy, ale także jony o charakterze nieorganicznym (np. azotany i azotyny, stanowiące pożywkę dla bakterii w biofilmach) mogą łatwo migrować do wody pitnej zarówno przez PE, jak i PVC [50,133,134]. Zaadsorbowane na rurach PE zanieczyszczenia organiczne gleby mogą być stopniowo uwalniane do wody, co skutkuje jej długotrwałym zanieczyszczeniem [135]. Stopień i szybkość dyfuzji zanieczyszczeń przez polimery, zależą od ich składu i stopnia usieciowania struktury wewnętrznej, a parametrem decydującym o szybkości migracji zanieczyszczenia jest rozmiar jego cząsteczki. Wykazano, że zarówno związki polarne, jak i niepolarne mogą przenikać przez materiały syntetyczne [81]. Czynnikiem krytycznym dla procesu dyfuzji przez tworzywa sztuczne związków z grupy węglowodorów są oddziaływania tych zanieczyszczeń z polimerami. Badania przeprowadzone przez Zhang i in. [107] wykazały, że cząsteczki związków organicznych są znacznie mniejsze (rzędu Å) niż pory w polietylenie (1,32 µm), co powoduje łatwość ich przenikania przez ten materiał. Natomiast w przypadku PVC, który charakteryzuje się większą gęstością od PE, obserwuje się zjawisko wykluczania. Wyniki dostępnych badań wskazują, że PE ma znacznie wyższą pojemność sorpcyjną niż PVC, co jest konsekwencją jego niższej krystaliczności [107,136]. Potwierdzają to rezultaty analiz przebiegu sorpcji i desorpcji węglowodorów ropopochodnych na drobinkach mikroplastiku, podczas których jako kluczowe etapy procesu sorpcji w polimerze określono dyfuzję międzycząsteczkową i dyfuzję w warstwie cieczy [132]. Co więcej, badania procesów adsorpcji i desorpcji hydrofobowych związków organicznych z paliw na mikrocząstkach pochodzących z PE i PVC wykazały możliwość magazynowania węglowodorów i uwalniania ich z powrotem do otaczającego środowiska [132,136]. Niestety, większość badań skupiała się jedynie na wysokich stężeniach związków modelowych [38,132,136,137], podczas gdy żaden z testów

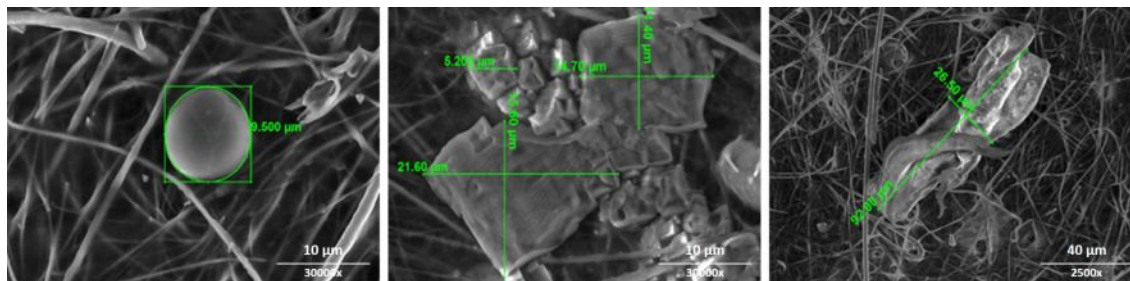
ani opracowanych modeli nie oceniał jeszcze transferu zanieczyszczeń o niskich stężeniach, co zdecydowanie bardziej oddaje realne warunki. Ponadto próba oceny zjawiska przenikania związków organicznych (pestycydów, produktów ubocznych dezynfekcji lub rozpuszczalników niepolarnych) przez PE została przeprowadzona wyłącznie na nowych rurach [80,81,107], które w przeciwieństwie do rur w sieciach wodociągowych nie były narażone na długotrwały, ciągły kontakt ze środkami dezynfekującymi. Stała ekspozycja na środki dezynfekujące przyczynia się do postępującego procesu starzenia materiałów termoplastycznych, co znacząco zmienia ich użyteczność [80,138]. Wiedza na temat potencjału migracji różnych substancji chemicznych przez tworzywa sztuczne stosowane do dystrybucji wody pitnej ma ogromne znaczenie dla projektowania nowych i eksploatacji istniejących sieci rozprowadzających wodę pitną [9], ale w tej chwili dostępne są jedynie wyniki badań modelowych, przeprowadzonych na fragmentach tworzyw sztucznych lub nowych rurach w kontrolowanych warunkach modelowych (wysokie stężenia analizowanych związków, wybrane rodzaje zanieczyszczeń). Brakuje jednak analiz ilustrujących rzeczywiste warunki eksploatacji. Z drugiej strony, coraz częściej zdarzają się sytuacje, gdy przedsiębiorstwa wodociągowe otrzymują skargi na niedopuszczalny, chemiczny zapach wody dystrybuowanej rurami PE lub PVC na przykład w pobliżu starych stacji benzynowych czy zbiorników paliwa pozostawionych w ziemi. Potwierdza to istnienie realnego zagrożenia dla jakości i bezpieczeństwa wody pitnej oraz wskazuje na potrzebę przeprowadzenia testów w rzeczywistych warunkach eksploatacji i/lub na zużytych i starych materiałach rur.

4.3. Zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem

Obserwowana od kilku lat, zwiększająca się obecność małych fragmentów plastiku w środowisku, w tym w środowisku wodnym, obejmującym wody powierzchniowe, morza i oceany, jest zjawiskiem alarmującym i stanowi poważne zagrożenie dla ekosystemów oraz zdrowia ludzi. Aktualnie szczególną uwagę poświęca się najdrobniejszym frakcjom plastiku, określanym jako mikroplastik i nanoplastik (NP), ponieważ powszechność ich występowania budzi coraz większy niepokój, ze względu na udowodnioną zdolność do gromadzenia się w organizmach żywych, przenikania przez barierę krew-mózg [139] oraz powodowania wielu negatywnych skutków dla zdrowia ludzi [140–143].

Fragmenty plastiku można podzielić pod względem ich wielkości na makroplastik (> 2,5 cm), mezoplastik (5 – 10 mm), mikroplastik (1 µm do 5 mm) i nanoplastik (< 1 µm) [50,51,134,144,145]. Idąc dalej, cząstki określane jako mikroplastik dzieli się w literaturze tematu na frakcje o większych (25 µm – 5 mm) i mniejszych (1 – 25 µm) rozmiarach cząstek [144].

Drobinki polimerowe mogą występować w środowisku w różnej postaci jako cząstki kuliste, filmy/folie, fragmenty o nieregularnym kształcie, pianki i włókna [28,34]. Przykładowe wymiary oraz kształty MP obecnych w wodzie pitnej przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Przykład różnorodności morfologii cząstek mikroplastiku wraz z wymiarowaniem (zdjęcia własne)

Obecność mikroplastików w wodzie pitnej stanowi problem o rosnącym znaczeniu ze względu na ich małą wielkość i różnorodność chemiczną. Identyfikacja konkretnego źródła pochodzenia mikroplastików w wodzie pitnej oraz ich eliminacja jest celem niezwykle trudnym do osiągnięcia, którego realizacja aktualnie jest obiektem wielu badań. Kluczową rolę w ograniczaniu zanieczyszczenia środowiska drobinami MP i ochronie zasobów wodnych, odgrywają świadomość społeczna oraz systematycznie aktualizowane regulacje prawne.

4.3.1. Źródła i mechanizmy migracji mikroplastiku do wody

Ścieżka migracji do wody pitnej drobnych fragmentów tworzyw sztucznych jest zależna od ich pochodzenia. Można je podzielić na mikroplastiki pierwotne oraz wtórne. Pierwotne mikroplastiki to tworzywa sztuczne, które zostały wytworzone i wprowadzone do środowiska w postaci rozdrobnionej takie jak mikrosfery lub włókna. Ich głównym źródłem są zakłady przemysłowe, produkujące artykuły gospodarstwa domowego, opakowania lub odzież. Ponadto, tworzywa sztuczne w postaci drobinek powszechnie stosuje się jako wypełniacze lub nośniki, np. w kosmetykach [42,146–150]. Z kolei, mikroplastiki wtórne to cząstki polimerowe powstające w wyniku degradacji tworzyw sztucznych w trakcie ich cyklu życia (np. ścieranie opon pojazdów podczas jazdy, ścieranie włókien ubrań podczas prania) [147,151]. Trafiają one do wody na skutek spływów powierzchniowych, wycieków z wysypisk śmieci, gdzie materiały polimerowe ulegają procesom rozkładu na drobniejsze frakcje oraz podczas zrzutów nieoczyszczonych i oczyszczonych ścieków do źródeł wody pitnej [42,146–150]. Źródłem wtórnych mikroplastików w wodzie przeznaczonej do picia jest też sam proces uzdatniania, ponieważ drobne fragmenty polimerowe mogą się do niej dostawać na skutek kontaktu z elementami infrastruktury technicznej wykonanymi z tworzyw sztucznych lub zawierającymi komponenty z nich wykonane. Coraz częściej jako istotne źródło MP w wodzie kranowej identyfikuje się rury przesyłowe

wykonane z tworzyw sztucznych, co wynika z postępującej degradacji ich struktury podczas eksploatacji w sieciach wodociągowych [39,42,152].

4.3.2. Mikroplastik w wodach uzdatnianych i uzdatnionych

Wynikiem stale rosnącego zainteresowania tematyką mikroplastiku są liczne badania ilościowe oraz jakościowe, podejmowane w celu oceny stopnia zanieczyszczenia wód surowych, uzdatnianych i uzdatnionych drobinami MP [32,52,95,133,134,150,152–160]. Niepokojący jest fakt, że drobne frakcje tworzyw sztucznych zidentyfikowano już w niemal wszystkich wodach powierzchniowych [8,154,160,162–165] (Tabela 3), a także w próbkach wody surowej, pochodzących ze źródeł podziemnych, które powinny charakteryzować się pierwotną czystością [150,161,162] (Tabela 4). Mikroplastik można częściowo usunąć ze ścieków bytowych i przemysłowych poprzez procesy prowadzone na oczyszczalniach, ale skutecznie eliminowane są tylko największe frakcje, podczas gdy mniejsze cząstki swobodnie przechodzą przez wszystkie etapy procesu, stanowiąc niepożądaną domieszkę oczyszczonych ścieków (do kilku tysięcy cząstek MP na m³ oczyszczonych ścieków), które trafiając do środowiska mogą przedostawać się do wód gruntowych, a nawet głębinowych [31,146,148–150,155,167,168] (Tabela 4). Potwierdza to problem wszechobecności mikroplastiku w środowisku naturalnym i sygnalizuje brak odpowiedniego przygotowania procesów technologicznych do efektywnej eliminacji z wody drobnych fragmentów polimerowych.

Badania przeprowadzone w zakładach uzdatniania wody wykazały, że optymalizacja powszechnie stosowanych, konwencjonalnych ciągów technologicznych może być skutecznym działaniem ograniczającym stężenie MP, jednak nie zapewnia ich całkowitego usunięcia [31,32,169,170] (Tabela 5). Do metod o wysokim potencjale eliminowania MP z wody zaliczana jest koagulacja stosowana w wielu stacjach uzdatniania do usuwania zawiesin koloidalnych, związków organicznych oraz patogenów. Jej efektywność w usuwaniu MP uzależniona jest od rodzaju użytego koagulantu oraz typu polimeru i może sięgać 90% [172]. Skutecznym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie kilku następujących po sobie procesów jednostkowych, takich jak koagulacja, sedymentacja, filtracja pospieszna przez filtry piaskowe oraz adsorpcja na węglu aktywnym (GWA) [31,32,150,151,161,170,171,173]. Ich połączenie umożliwia redukcję stężenia MP nawet o 97%, przy czym dotyczy to głównie frakcji o rozmiarach > 50 µm [171]. Cząstki o mniejszych rozmiarach, charakteryzują się niższą efektywnością usuwania, przy czym frakcje poniżej 10 µm, mogące stanowić do 95% wszystkich wyizolowanych cząstek, praktycznie nie są eliminowane [32].

Najczęściej identyfikowanymi polimerami w wodzie surowej i uzdatnionej (w tym w wodzie dystrybuowanej) są PE i PP, natomiast częstotliwość występowania powszechnie identyfikowanych tworzyw można przedstawić w następującym ciągu: $PE \approx PP > PS > PVC > PET$ [51,93–95,146,151,153,166,174,175]. Ze względu na ograniczenia aparaturowe początkowo głównym celem badaczy były większe cząstki MP, natomiast drobne frakcje MP oraz nanoplastiki zostały scharakteryzowane pod względem ich ilościowej zawartości w wodach naturalnych i wodzie pitnej stosunkowo niedawno [51,145,147,176,177].

Tabela 3. Ilość mikroplastiku w wodach powierzchniowych

Próbka wody	Limit detekcji [μm]	Ilość [MP/L] (MP/km ²)		Rozkład wielkości [μm]			Rodzaj polimeru	Źródło
		Zakres	Średnia	<100	100-1000	1000-5000		
Rzeka Thoothukudi, południowo-wschodnie Indie	500	54 ± 41 – 619 ± 377	263 ± 243	b.d.	31,1%	68,9%	PE (49,83%); PP (37,33%); PS (10%); PA (2,83%)	[176]
Rzeka Karnaphuli, Bangladesz	300	30000-200000*	145592,6 ± 63739,9*	b.d.	77% (47% 300-500; 30% 500-1000)	23%	PET (22%); PA (15%); PE (12%); PS (13%); inne	[177]
Rzeka Llobregat, Katalonia, Hiszpania	500	0–3,6	1,6	b.d.	60%	40%	PP (41%); PES (30%); PE (9%); inne	[178]
Jezioro Baikal, Syberia	20	-	291 ± 252	88% (<330)		22%	PP (65%); PET (16%); PE (4%); PVC (4%); inne	[179]
Ujście rzeki Jangcy, Chiny	500	0,5-10,2	4,1 ± 2,5	b.d.	67%	33%	-	[160]
Rzeka Sekwana, Francja	100	<1	<1	b.d.	51% (22% 100-500; 29% 500-1000)	49%	-	[154]
Jezioro Taihu, Chiny	5	3,4-25,8	-	10%	70% (40% 100-333; 30% 333-1000)	20%	-	[133]
Kanały Amsterdamu, Holandia	10	48-187	100	100% (61% 10–300; 39% >300)			-	[155]
Rzeki Hanjiang oraz Yangtze, Wuhan	50	1,66 ± 0,64 – 8,93 ± 1,59	-	100% (>80% <2000)			PET>PP>PE>PA>PS	[159]
Zbiornik Trzech Przełomów, Chiny	<50	1,6-12, 6	4,7 ± 2,8	100% (31–74% <500)			PP (49%); PE (31%); PS (17%); PC (1,5); PVC (1,5%)	[134]
Jezioro Dongting, Chiny	≤50	0,9–2,8	-	100 % (27% <330)			PE=PP> PS> PVC	[165]
Jezioro Hong, Chiny	50	1,5–4,7	2,9 ± 0,9	100% (27% <330)			PE=PP> PS> PVC	[165]
Basen Karpacki (rzeki i zbiorniki wodne), Węgry	100	<1	<1	100%			PP>PE>PES>PS>PTFE>PC	[153]

Zbiornik Danjiangkou, Chiny	48	0,5-15	2,6 ± 3,8	5,7-44,4% (48-500); 8,3-56,4% (500-1000)		15,6-45,5% (1000-2000)	PP (43%); PS (36%); PE (21%)	[52]
Rzeki Suzhou oraz Huangpu, Chiny	20	1,8-2,4	-	100%	b.d.	b.d.	-	[180]
Jezioro Poyang, Chiny	50	5-34	-	b.d.	100% (73% < 500)		PP (37%); PE (30%); Nylon (15%); PVC (8%)	[181]
Wewnętrzna Zatoka Tajlandii	125	1-96	9,97±18,55	b.d.	90% (68% 125-300; 22% 300-1000)	10%	PE (27%); PE/PP (21%); PP (16%); EPDM (12%); SEBS (6%); Poliakrylan (4%); PA (3%); PVC (0,2%); inne	[163]
Mokradła Bueng Boraphet, Tajlandia	333	<1	<1	b.d.	87,5%	12,5%	PES>PP>PET	[164]
Jezioro Wuliangsu, Chiny	330	3,12-11,25	-	b.d.	100 % (98,2 % <2000)		PS (39%); PP (28%); PE (17%); PVC (5%)	[184]

Skróty: EPDM, kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy; PA, poliamid; PC, poliwęglany; PE, polietylen; PE/PP, poli(etylen: propylen); PEST/PES, poliester; PET, politereftalan etylenu; PP, polipropylen; PS, polistyren; PTFE, politetrafluoroetylen; PVC, polichlorek winylu; SEBS, styren-etylen-butylen-styren.

Tabela 4. Ilość mikroplastiku w wodzie surowej zasilającej stację uzdatniania wody

Próbka wody	Limit detekcji [μm]	Ilość [MP/L]		Rozkład wielkości [μm]			Rodzaj polimeru	Źródło
		Zakres	Średnia	<100	100-1000	1000-5000		
Prowincja Jiangsu, Chiny	1	377-1570,8 (76% spadek podczas transportu)	-	100%	b.d.	b.d.	PVC>PET>PS>PE>PP	[8]
SUW1, Zaheden, Iran	5	-	0,13	100%		b.d.	PE; PET; PP; PS; ExPS; PA; PVC; PMMA	[153]
SUW2, Zaheden, Iran	5	-	0,078	100%	b.d.	b.d.	PE; PET; PP; PS; ExPS; PA; PVC; PMMA	[153]
SUW w Tianjin (Rzeka Yongding), Chiny	<50	-	134,79	50%	50% (>200)		Nylon (~83%); PEST (~17%)	[185]
SUW w Isfahan, Iran	<10	-	1597,7 ± 270,3	92,5% (49,9% <10; 28,5 % 10-50; 14,1% 50-100)	7,4%		PP (20,8%); PE (16,7%); PET (12,5%); Nylon 6 (12,5%); PVC (8,3%); PA (8,3%); PS (4,2%); inne (16,7%)	[186]
SUW w Paryżu (rzeka Sekwana/Marna/Oise), Francja	25	7,4-45	-	100% (≤1271)			PET (52.3%); PE (31.7%); PP (13,1%); PVC; PS; PA; PU; PVAC; ABS	[187]
Rzeka Sinos, południowa Brazylia	-	0-940	330,2	-	-	-	-	[165]
Rzeka Surabaya, Indonezja	1	26,8–35	-	2–4%	59-77%	31–37%	PE (LD-PE), PP	[188]
SUW w Genewa, Szwajcaria	63	<1	<1	100% (76,7% 63-125; 20, 7% 125-250)		b.d.	PEVA>PE>PMMA>PP=PES	[171]
SUW Milence (górny bieg rzeki Úhlava), Republika Czeska	1	-	23 ± 2	100 % (50% ≤5)			OC; PET; PVC; PE; PP; inne	[170]
SUW Pilzno (dolny bieg rzeki Úhlava), Republika Czeska	1	-	1296 ± 35	74%	26%		OC; PET; PVC; PE; PP; PS; PA6; PEO+ PEG; VC/VA; PTT; PTFE	[170]

DWTP w Katalonii, Hiszpania	20	-	4,23 ± 1,26	38%	62% (≤2000)		PES (25%); Syntetyczna celuloza (23%); PP (23%); PAN (9%); PET (4%); PE (3%); inne	[189]
WTP1, Republika Czeska	1	1383-1575	1473 ± 34	99%	1%	b.d.	PET (60%); PP; PVC; PMMA; inne	[32]
WTP2, Republika Czeska	1	1648-2040	1812 ± 35	100%	b.d.	b.d.	PET (68%); PP; PVC; inne	[32]
WTP3, Republika Czeska	1	3123-4464	3605 ± 497	99%	1%	b.d.	PET (27%); PE (24%); PP; PBA; PMMA; PS; PTT; inne	[32]
SUW Nethen (woda gruntowa), Niemcy	20	<1	<1	100% (50-150)		b.d.	Żywica epoksydowa; PVC	[151]
SUW Holdorf (woda gruntowa), Niemcy	20	<1	<1	100% (50-150)		b.d.	PEST; PE	[151]
SUW Grossenkneten (woda gruntowa), Niemcy	20	0	0	b.d.	b.d.	b.d.	-	[151]
SUW Sandelermoens (woda gruntowa), Niemcy	20	0	0	b.d.	b.d.	b.d.	-	[151]
SUW Thuelsfelde (woda gruntowa), Niemcy	20	0	0	b.d.	b.d.	b.d.	-	[151]

Skróty: ABS, akrylonitryl-butadien-styren; OC, octan celulozy; ExPS, polistyren ekspandowany; PA, poliamid; PA6, nylon 6; PAN, poliakrylonitryl; PBA, poliakrylan butylu; PC, poliwęglany; PE, polietylen; PE/PP, poli(etylen: propylen); PEO + PEG, tlenek polietylenu + glikol polietylenowy; PEST/PES, poliester; PET, politereftalan etylenu; PEVA, kopolimer etylenu i octanu winylu; PMMA, poli(metakrylan metylu); PP, polipropylen; PS, polistyren; PTFE, politetrafluoroetylen; PTT, politereftalan trimetylenu; PU, poliuretan; PVAC, polioctan winylu; PVC, polichlorek winylu; SEBS, styren-etylen-butylen-styren; VC/VA, kopolimer chlorku winylu/octanu winylu.

Tabela 5. Ilość mikroplastiku w wodzie pitnej

Próbka wody	Limit detekcji [µm]	Ilość [MP/L] (*MP/500 ml)	Rozkład wielkości [µm]				Rodzaj polimeru	Źródło
			<10	10-100	100-1000	1000-5000		
Woda uzdatniona na wyjściu ze stacji uzdatniania								
Katalonia, Hiszpania	20	0,06 ± 0,04	b.d.	~77,5%		~22,5% (≤2000)	PES>PP>PS>PAN>PVA>AR	[180]
Tianjin (rzeka Yongding), Chiny	<50	95,63	b.d.	~15% (50-100)	85% (50% 100-200; ~35% >200)		PEST (~50%); Nylon (~20%); PVC (~15%); PP (~15%)	[185]
Isfahan, Iran	<10	260,5 ± 48,9	63,9%	35,1%	1%		PP (25%); PET (20,8%); PE (16,7%); PA (12,5%); Nylon 6 (8,3%); PVC (4,2%); inne	[186]
Katalonia, Hiszpania	20	0,075	b.d.	61%	39%	<1% (1000-2000)	Synthetic cellulose (47%); PE (12%); PA (12%); PES (9%); PU (6%); Tygon B 44-4 polymer (6%); inne	[189]
Choisy SUW (rzeka Sekwana), Francja	25	<1	b.d.	100% (większość 25-100)			PP (47,4%); PE (42,1%); PS (5,3%)	[187]
Neuilly SUW (rzeka Marna), Francja	25	<1	b.d.	100% (większość 25-100)			PE (64,6%); PP (13,0%); PET (10,2%); PA (5,4%); inne	[187]
Mery SUW (rzeka Oise), Francja	25	<1	b.d.	100% (większość 25-100)			PP (33,8%); PET (23,9%); PE (21,1%); PVC (9,9%); inne	[187]
SUW1, Zaheden, Iran	5	0,045	100%	b.d.		b.d.	PE; PET; PP; PS; ExPS; PA; PVC; PMMA	[153]
SUW2, Zaheden, Iran	5	0,02	100% (≤50)	b.d.		b.d.	PE; PET; PP; PS; ExPS; PA; PVC; PMMA	[153]
SUW1, Republika Czeska	1	443 ± 10	100% (<50)	b.d.		b.d.	PET (41%); PP; PAM; PVC; inne	[32]
SUW2, Republika Czeska	1	338 ± 76	100% (<100)	b.d.		b.d.	PET (62%); PP; PAM; PVC; inne	[32]
SUW3, Republika Czeska	1	628 ± 28	100% (<100)	b.d.		b.d.	PE (35%); PET (26%); PP; PAM; inne	[32]

Woda kranowa							
Zaheden, Iran	5	0,085–0,39(WTP1) 0,075–0,4 (WTP2)	100% (90% <50)		b.d.	PE; PET; PP; PS; ExPS; PA; PVC; PMMA	[153]
Tianjin, Chiny	<50	13,23	b.d.	~18% (50-100)	82% (67% 100-200; ~15% >200)	PEST (~53%); Nylon (~25%); PS (~22%)	[185]
źródła miejskie w Hongkongu	2,7	2,181 ± 0,165	65,2 %		34,8%	-	[4]
źródła miejskie w Chinach	1	440 ± 275	31,25- 100% 1-50; 1,47- 31,25% 50-100	1,72-31,25% 100-300; 1,18-7,69% 300-500; 1,72-11,76% 500-5000		PE (26,7%); PP (24,4%); PE/PP (22%); PPS (7,3%); PS (6,5%); PET (3,3%); inne	[174]
źródła miejskie w Brazylii	6	97 ± 55* (South Wing) 219 ± 158* (North Wing)	100% (≤50)	b.d.	b.d.	-	[6]
dzielnice mieszkalne Qingdao, Chiny	10	0,7 ± 0,6	b.d.	75,4 % (46,4 % 500- 1000; 29% ≤500)	24,6 %	Rayon; PET; PE; PS; PAM; PDMS; PCL-diol; PI; PES; PMPS; PAA	[190]
gospodarstwa domowe, miejsca pracy w Danii	-	<1	100%	b.d.	b.d.	PET; PP; PS; ABS	[93]

Skróty: ABS, akrylonitryl-butadien-styren; AR, żywica alkilowa; ExPS, polistyren spieniony; ER, żywica epoksydowa; PA, poliamid; PAA, kwas poliakrylowy; PAM, poliakrylamid; PAN, poliakrylonitryl; PCL, poli(kaprolakton)diol; PDMS, polidimetylosiloksan; PE, polietylen; PES/PEST, poliester; PET, politereftalan etylenu; PEVA, polietylen i octan etylenowo-winyłowy; PI, poli(izopren); PMPS, poli(metylofenylosiloksan); PP, polipropylen; PPS, polifenylenosulfon; PS, polistyren; PTFE, politetrafluoroetylen; PU, poliuretan; PVA, polioctan winylu; polimer Tygon B 44-4, polimer nowej generacji z wysoką zawartością PVC i krzemu, bez ftalanów

4.3.3. Wtórne zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem

Innym problemem związanym z obecnością MP w wodzie pitnej jest jej wtórne zanieczyszczenie na skutek degradacji eksploatacyjnej przewodów wodociągowych z tworzyw sztucznych na etapie przesyłu do kranów konsumentów [93,94,153,174]. Już w 2019 roku Mintenig i in. [151], wykazali obecność fragmentów MP w wodzie z kranu na obszarach zaopatrywanych w wodę uzdatnioną z wody surowej wolnej od MP, wykazując, że źródłem mikroplastików są tworzywa termoplastyczne użyte do budowy sieci. Również Taghipour i in. [153] zaobserwowali wzrost liczby cząstek MP w wodzie wodociągowej w porównaniu z wodą opuszczającą zakłady uzdatniania, co jest zjawiskiem coraz częściej opisywanym w literaturze [191–194].

Jak dotąd, liczba raportów potwierdzających wysoki potencjał migracji do wody cząstek MP z ulegających degradacji plastikowych rur dystrybucyjnych jest ograniczona. Mimo tego opublikowane wyniki wskazują, że rury z tworzyw sztucznych mogą bez wątpienia stanowić znaczące źródło wtórnych nano- i mikroplastików w wodzie dostarczanej do kranów konsumentów [192–195].

4.3.4. Zagrożenia zdrowotne wynikające z obecności MP i NP w wodzie pitnej

Obecność mikroplastiku w wodzie pitnej budzi wiele obaw wśród społeczeństwa ze względu na prawdopodobne negatywne skutki dla zdrowia ludzi [140,141,149,153,173,196–200]. Wyniki badań nad szkodliwością narażenia organizmów żywych na mikroplastik i nanoplastik wykazały, że cząstki te mogą przenikać przez błony komórkowe, zmniejszać żywotność komórek, migrować z płynami ustrojowymi w całym ciele, gromadzić się w tkankach i mózgu, a nawet modyfikować zachowanie [141–143,201]. Badania *in vitro* z wykorzystaniem komórek ludzkich wykazały, że nanoplastik może przenikać do komórek i wywoływać stres oksydacyjny lub reakcje prozapalne [141]. Wśród badanych polimerów, cząstki PE i PVC (zwłaszcza nanoplastiki), które są uwalniane do wody pitnej ze starzejących rur, mogą prowadzić do dysfunkcji organizmu, problemów żołądkowo-jelitowych, a nawet wykazywać neurotoksyczność (Tabela 6).

Tabela 6. Zagrożenia dla zdrowia wynikające z obecności MP oraz NP w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi

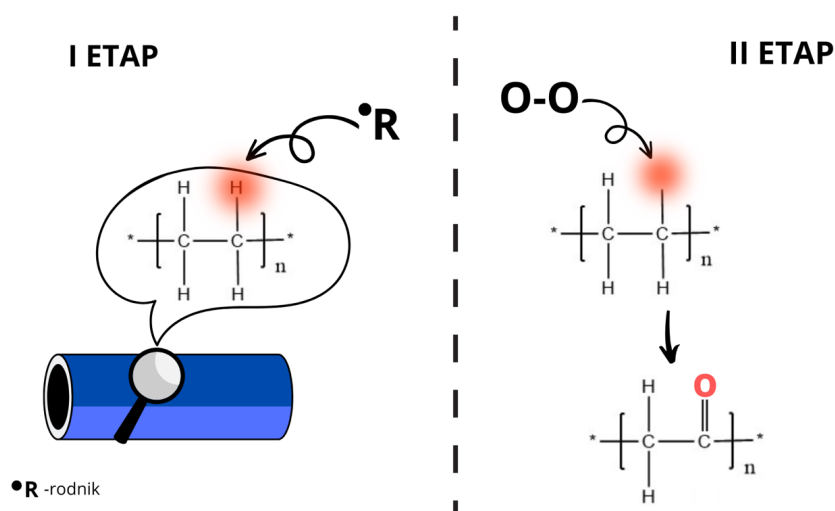
Działanie	Wielkość	Rodzaj polimeru	Źródło
Stres oksydacyjny lub działanie mutagenne/rakotwórcze	NP	PVC	[153,199]
	NP	PMMA	
	NP	Plastikowe perełki	[202]
	MP (<20 μm)	PP	[197]
Dysfunkcja organizmu lub neurotoksyczność	MP	HDPE, PP	[203]
	MP (1-100 μm)	PE	[204]
	MP (3000 μm)	LDPE	[205]
	MP/NP	PS	[141,196]
Problemy z układem pokarmowym	MP/NP (0,5-5 μm)	PS	[141,182]
	MP (29,5 μm)	PMMA	[206]

Niepokojącą właściwością cząstek MP i NP obecnych w wodzie pitnej jest ich udokumentowana zdolność do wiązania toksycznych zanieczyszczeń organicznych na powierzchni i przenoszenia ich do organizmów żywych [144,207]. Cząsteczki mikroplastiku, charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i wysoką hydrofobowością, co oznacza, że mogą działać jako wektory zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz mają silną zdolność do łączenia się w większe konglomeraty [208,209]. W związku z licznymi zagrożeniami związanymi z obecnością mikroplastiku w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, europejska dyrektywa w sprawie wody przeznaczonej do spożycia wymaga monitorowania mikroplastiku w wodzie pitnej i włączenia mikroplastiku do „listy obserwacyjnej” związków potencjalnie niebezpiecznych [46].

4.4. Odporność rur z tworzyw sztucznych na środki dezynfekcyjne

Degradacyjne starzenie tworzyw sztucznych rozumiane jest jako szereg zmian fizycznych, chemicznych lub mechanicznych zachodzących w strukturze danego materiału, które przyczyniają się do zmian w materiale zarówno podczas przetwarzania, jak i użytkowania. Wszelkie modyfikacje, towarzyszące procesowi starzenia rur mogą prowadzić do nieodwracalnych zmian właściwości i struktury, a tym samym negatywnie wpływać na ich funkcjonalność, niezawodność i trwałość [210]. Jednym z najbardziej istotnych czynników, wpływających na tempo degradacji tworzyw sztucznych użytkowanych w sieciach wodociągowych, jest obecność środków dezynfekcyjnych. Struktura polimerów determinuje ich podatność na procesy utleniania inicjowane przez obecne w wodzie wodociągowej środki dezynfekcyjne, które mają charakter utleniający [80]. Z tego powodu producenci rur wykonanych z tworzyw sztucznych na etapie produkcji dodają do nich różnego rodzaju związki o charakterze przeciwutleniaczy, wśród których wyróżnia się tzw. zmiatacze rodników, neutralizatory nadtlenu (związki zawierające fosfor) oraz stabilizatory UV np. stabilizatory zawierające aminy tzw. HALS (ang. *Hindered Amine Light Stabilizers*). Najczęściej stosowane w procesie produkcji tworzyw sztucznych są neutralizatory wolnych rodników. Jako „zmiatacze rodników” wykorzystywane są związki fenolowe. Mogą to być

fenole z przeszkodą sferyczną np. BHT lub związki wielopierścieniowe. Ich działanie opiera się na neutralizacji rodnika, powstałego np. w wyniku oksydacji, poprzez dostarczenie wodoru [127]. Na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że środki dezynfekujące wodę stanowią jedną z kluczowych przyczyn pogorszenia parametrów mechanicznych rur pracujących w sieci dystrybucyjnej. Procesy starzenia mechanicznego materiałów dystrybucyjnych obserwuje się w większym stopniu w przypadku rur polietylenowych, ponieważ PVC ze względu na swoje właściwości jest uważane za materiał znacznie bardziej odporny na degradację chemiczną i uszkodzenia mechaniczne. W oparciu o dostępne dane literaturowe można stwierdzić, że pomimo dobrej odporności na korozję, rury termoplastyczne wykonane z polietylenu są wrażliwe na działanie środków dezynfekujących na bazie chloru, tj. wolnego chloru, chloramin i podchlorynu sodu lub tlenku chloru (IV) [211–214]. Długotrwały kontakt z dezynfektantem powoduje pogorszenie stabilności chemicznej i mechanicznej rur PE, co skutkuje przyspieszonym starzeniem się materiału w sieci dystrybucyjnej. W rezultacie materiał staje się mniej odporny na uszkodzenia mechaniczne, co objawia się powstawaniem różnego rodzaju pęknięć oraz łuszczeniem powierzchni, czyniąc go źródłem uwalniania mikro/nanoplastiku do transportowanej wody. Badania przeprowadzone przez Yang i in. [40] wykazały, że na skutek reakcji dezynfektanta z materiałem rury podczas transportu wody uzdatnionej przewodami wodociągowymi z tworzyw sztucznych, dochodzi do zaniku pozostałego środka dezynfekcyjnego w postaci wolnego chloru [36,40,215,216]. Mechanizm reakcji utleniania polimeru środkiem dezynfekcyjnym obejmuje w pierwszym etapie oderwanie z łańcucha węglowego atomów wodoru przez wolne rodniki obecne w wodzie. Następnie w ich miejsce zostaje przyłączony tlen cząsteczkowy, a w konsekwencji powstaje grupa karbonylowa, co przedstawiono na Rys. 3 [213,217].



Rys. 3. Mechanizm procesu utleniania rury polietylenowej [39]

Narzędziem, które można z sukcesem wykorzystywać do oceny stabilności termooksydacyjnej materiałów polimerowych, jest pomiar czasu indukcji utleniania (OIT, ang. *Oxidation Induction Time*). Mechanizm tego procesu przyjęty przez Gedde i in. [218] opiera się na założeniu, że na reakcję utleniania, powodowaną przez wolne rodniki, składają się etapy inicjacji, propagacji oraz terminacji, a sam proces jest reakcją egzotermiczną. Według autorów [218] pomiar OIT może zostać wykorzystany do oceny stopnia utlenienia PE. Niska wartość OIT wskazuje na wyczerpywanie się przeciwutleniaczy stosowanych do zwiększenia odporności na utlenianie PE, natomiast w sytuacji, gdy wartość OIT wyniesie 0 polimer może ulegać procesowi degradacji, wynikającej z zerwania wiązań w łańcuchach węglowych. W konsekwencji obserwuje się spadek wytrzymałości mechanicznej PE i wzrost podatności na uszkodzenia [218]. W praktyce ocena odporności PE na utlenianie przy użyciu OIT jest wykorzystywana zarówno do badań stanu rur pracujących w sieciach dystrybucyjnych, jak i w badaniach modelowych [81,214,217,219,220]. Dostępne wyniki badań potwierdzają, że pod wpływem oddziaływania na rury PE utleniacza, w ich powierzchniowej warstwie powstają grupy karbonylowe. Dodatkowo, eksperymenty przyspieszonego starzenia wskazują na tendencję do powstawania wiązań chlorkowych, hydroksylowych oraz winylowych w obecności wolnego chloru [81,214,219,220]. Konsekwencją zmian powierzchniowych i strukturalnych polietylenu jest zwiększona adsorpcja zanieczyszczeń na wewnętrznych ściankach rur wodociągowych [80]. Powszechnie stosowane środki dezynfekcyjne np. Cl_2 , ClO_2 czy rzadziej O_3 , powodują stopniowe zmniejszenie stężenia przeciwutleniaczy w tworzywach, co prowadzi do powstawania pęknięć na powierzchni materiału polimerowego. Devilliers i in. [211] podczas badań nad oceną odporności rur PE na działanie tlenku chloru (IV) stwierdzili, że proces utleniania zachodzący na wewnętrznej powierzchni rury powoduje chemiczną degradację warstwy polimeru do głębokości 200 μm . Wyniki uzyskane przez autorów wskazują też, że stała ekspozycja rur z tworzyw sztucznych na działanie środków dezynfekujących powoduje stopniową degradację materiałów, podczas której uwalniają one do wody niepożądane związki organiczne, a także mikroplastik. Wyniki badań modelowych wskazują, że ClO_2 atakuje rury PE i PP bardziej agresywnie niż wolny chlor lub chloraminy [217,221,222]. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że tlenek chloru (IV) jako rozpuszczony gaz może łatwo dyfundować do polimeru, dodatkowo łatwo reaguje on ze stabilizatorami fenolowymi dodawanymi na etapie produkcji do rur PE, co znacznie zwiększa podatność materiału na degradację [217,221,222].

Związki organiczne uwalniane z rur z tworzyw sztucznych są potencjalnymi prekursorami związków o charakterze trihalometanów (THM), haloacetonitryli (HANs) i kwasów halogenooctowych (HAAs) w wodzie pitnej lub same stanowią ich źródło. Nazywa się je ubocznymi

produktami dezynfekcji (DBPs), ponieważ powstają na skutek reakcji resztkowego chloru (jego obecność w wodzie pitnej gwarantuje zachowanie odpowiednich parametrów mikrobiologicznych w obrębie całego ciągu dostaw) z obecnymi w wodzie składnikami organicznymi oraz bromkami [223–225]. Zawartość THM w wodzie podlega aktom normatywnym ze względu na właściwości kancerogenne tych związków, w szczególności zwiększone ryzyko zachorowania na nowotwory układu moczowego i nowotwory endokrynologiczne [223]. Obecność w wodzie kranowej DBPs została potwierdzona w licznych badaniach, a Redondo-Hasselerharm i in. [225] wykazali występowanie THM, HANs oraz HAAs aż w 98-100% analizowanych przez nich próbek. Z tego względu DBPs są uznawane jako potencjalne wskaźniki zanieczyszczenia wody pitnej. Badacze sugerują, że można wykorzystać je jako biomarkery i wyznaczać ich zawartość w ludzkim moczu. Najczęściej oznaczanym w moczu DBPs był kwas trójchlorooctowy (TCAA), którego ogólny wskaźnik wykrywalności wynosił ok. 70%, a średnie stężenie wynosiło 2,1 µg/g [225]. Dostępne dane literaturowe wskazują na wysoki potencjał rur polietylenowych, a szczególnie PEX, do tworzenia THM, które to mogą również ulegać sorpcji na powierzchni rur [226]. W cytowanych badaniach, autorzy identyfikują temperaturę jako czynnik krytyczny w procesie uwalniania THM z PEX do wody. Prawdopodobnie wyższa temperatura powoduje zwiększone wymywanie organicznych prekursorów THM z rur do wody lub/i przyspiesza reakcje z wolnym chlorem obecnym w wodzie [226]. Analiza zależności między dawką chloru, a potencjałem tworzenia THM dla rur wykonanych z HDPE, wskazuje na niską reaktywność niskich dawek wolnego chloru (0,2 – 1,8 mg/L) z rurami HDPE oraz organicznymi prekursorami ubocznych produktów dezynfekcji, natomiast zwiększenie dawki chloru do 2,4 mg/L sprzyja tworzeniu ubocznych produktów dezynfekcji w postaci THM (0,167 mg/L) oraz HAAs (0,2 mg/L) [227].

Chociaż PVC uznawany jest za materiał bardziej stabilny od PE, to dostępne wyniki badań wskazują na słaby punkt rur wodociągowych wykonanych z tego materiału, którym jest wiązanie C-Cl [228]. Związki o charakterze utleniaczy, stosowane jako dezynfektanty w praktyce wodociągowej np. NaClO oraz działanie promieniowania UV, przyczyniają się do generowania aktywnych rodników hydroksylowych i alkoksylowych, które przy pomocy wodoru powodują niszczenie wiązania C-Cl w polimerze. W wyniku procesu dehydrochlorowania PVC powstają podwójne wiązania węgiel-węgiel (C=C), a ich obecność w warunkach utleniających powoduje rozszczepianie długich łańcuchów alkilowych na krótsze, które generują kolejne wolne rodniki. Podczas procesów utleniania powierzchni PVC powstają grupy karbonylowe oraz hydroksylowe [221,229]. Procesy te w połączeniu ze stopniowym skracaniem łańcucha na skutek jego „łamania” przez utleniacze, przyczyniają się do zmiany charakterystyki powierzchni rur PVC na bardziej szorstką, co jest efektem zwiększenia jej porowatości i hydrofilowości [229]. Jednak badacze

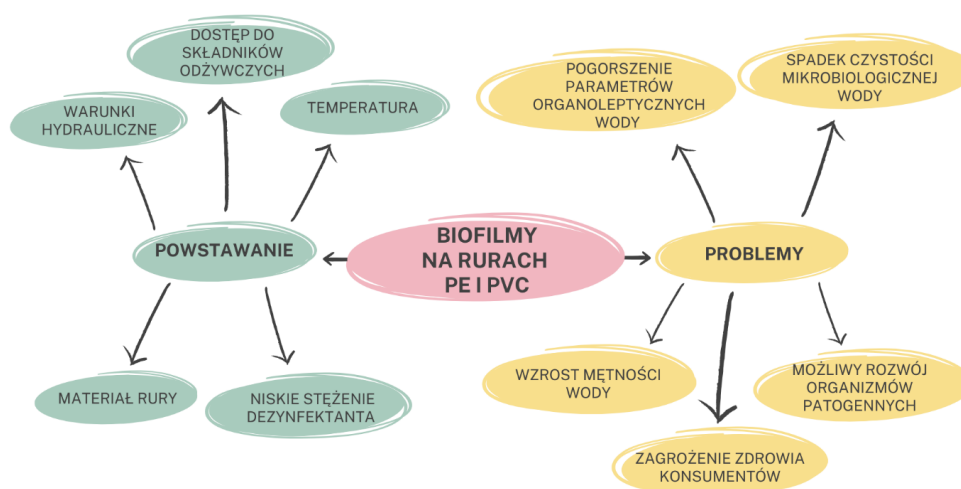
wskazują również na inne zjawisko, zachodzące podczas narażenia rur PVC na oddziaływanie chloru, polegające na zastąpieniu wiązania alkilowego przez wiązanie C-Cl, co jest procesem przeciwnym do opisanego mechanizmu dehydrochlorowania PVC [230].

Pomimo świadomości problemów związanych z niewystarczającą odpornością rur przesyłowych z tworzyw sztucznych, a szczególnie rur PE, na ciągłe działanie środków dezynfekujących obecnych w przesyłanej wodzie, nadal brakuje danych na temat analizy tych zjawisk podczas eksploatacji rur. W rzeczywistości prawie wszystkie opublikowane do tej pory prace odnoszą się do badań przeprowadzonych w laboratoriach, w warunkach przyspieszonego starzenia materiałów, co uniemożliwia bezpośrednie odniesienie do realnego zachowania rur podczas długoletniej eksploatacji. Niewątpliwie ta luka informacyjna wymaga uzupełnienia, a badania obejmujące analizę żywotności rur w pracujących sieciach wodociągowych powinny zostać wprowadzone do praktyki wodociągowej. Zrozumienie dynamiki procesów degradacji materiałów w sieci dystrybucyjnej na skutek oddziaływania środków utleniających pozwoli wdrożyć odpowiednie środki zaradcze. Ma to ogromne znaczenie dla bezpieczeństwa i jakości wody pitnej, ponieważ jak wykazały badania, niezależnie od rodzaju zastosowanego dezynfektanta, konsekwencją jego reakcji z powierzchnią rury jest zanik pozostałego środka dezynfekcyjnego w wodzie, zwłaszcza w końcowych obszarach sieci dystrybucyjnej. Prowadzi to do spadku jakości wody pitnej oraz może powodować obniżenie stabilności mikrobiologicznej wody dostarczanej konsumentom na obszarach sieci dystrybucyjnych wykonanych z PE i PVC [231,232].

4.5. Rozwój biofilmów bakteryjnych w sieciach wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych

Rozwój biofilmów na ściankach rur transportujących wodę pitną stanowi poważne zagrożenie dla jej jakości i stabilności. Biofilmy mogą bezpośrednio wpływać na mętność, kolor, smak i zapach wody pitnej, a także mogą być źródłem zanieczyszczeń bakteryjnych, w tym patogenów. Terminem „biofilm” określa się złożone struktury mikroorganizmów, które poprzez zjawisko adhezji oraz nukleacji mogą tworzyć kłaczki lub agregaty i rozwijać się na powierzchni różnych materiałów rurowych [2,40–42]. Zakłada się, że średnia liczba komórek bakteryjnych w biofilmie wynosi 10^4 – 10^8 komórek/cm² [11,37,124,233], co stanowi około 10–25% suchej masy [40,41,234]. Mikroorganizmy są dodatkowo chronione przed niekorzystnymi warunkami środowiskowymi, w tym obecnością środków dezynfekujących, przez pozakomórkową substancję polimerową (EPS), która z kolei może stanowić nawet 75%–90% suchej masy [13,40,41,234]. Obecność EPS umożliwia zatrzymywanie i gromadzenie materii organicznej i nieorganicznej (w tym metali ciężkich) [235–237], różnych patogenów [2,10,238],

a nawet cząstek mikroplastiku [8,31,32,239]. Bakterie w biofilmach potrafią przystosować się do nawet najbardziej niekorzystnych warunków środowiska, co ułatwia im ich zdolności do sygnalizacji międzykomórkowej (QS, ang. *Quorum Sensing*) [13,240,241]. Obecność na ścianach przewodów wodociągowych dobrze rozwiniętych biofilmów przyspiesza ich degradację na skutek pobierania przez mikroorganizmy składników odżywczych z powierzchni rur. Rozwinięty biofilm, o grubości nawet do kilku milimetrów, zwiększa opór przepływu wody, a konsekwencją tego może być zwiększona awaryjność i zmniejszona wydajność hydrauliczna sieci dystrybucyjnej [13]. Sama aktywność życiowa bakterii może powodować wtórne zanieczyszczenie wody produktami ich metabolizmu [82,118,138,242]. Badania porównawcze przeprowadzone na różnych tworzywach sztucznych stosowanych do transportu wody pitnej wykazały, że polietylen jest zdecydowanie bardziej podatny na kolonizowanie przez mikroorganizmy niż poli(chlorek winylu) [42,106]. Udowodniono, że tempo wzrostu biofilmu zależy od kilku czynników, wśród których można wymienić materiał rury [2,42,106,110,231,243], zawartość składników odżywczych dla mikroorganizmów [82,244–246], stężenie środka dezynfekującego [40,231,245,247,248], natężenie przepływu wody oraz warunki hydrauliczne [10,232], a także temperaturę [39,245,249,250] (Rys. 4).



Rys. 4. Warunki sprzyjające rozwojowi biofilmów oraz ich wpływ na jakość wody pitnej [39]

Charakterystyka materiału rury odgrywa ważną rolę w procesie powstawania biofilmu, ze względu na właściwości powierzchni takie jak chropowatość oraz ilość porów i/lub mikropęknięć powierzchniowych wzrastającą wraz ze stopniem zużycia eksploatacyjnego materiału, a także obecność substancji dodatkowych stosowanych na różnych etapach produkcji (kleje, plastyfikatory, stabilizatory), które mogą być ważnym źródłem składników odżywczych dla bakterii [110,124,245,246]. Rodzaj materiału rur wpływa również na różnorodność filogenetyczną bakterii wchodzących w skład biofilmów [106,245,246,251]. Dane literaturowe

cytowane w poprzednich rozdziałach wskazują, że PE i PVC mogą uwalniać liczne związki organiczne, które stają się pożywką dla mikroorganizmów bytujących w sieci wodociągowej. Wang i in. [20] zbadali wpływ obecności ftalanów o niskich stężeniach (1 – 10 µg/L) na wzrost bakterii z rodzaju *Pseudomonas* w biofilmie. Badano wpływ ftalanu dibutyłu, ftalanu di-n-heksanu i ftalanu di-(etyloheksylu) uwalnianych z rur HDPE i PVC, a na podstawie uzyskanych rezultatów wykazano, że stężenie ftalanu o wartości 1 – 5 µg/L przyczynia się do tworzenia większej ilości matrycy biofilmu i wzrostu jego gęstości (wzrost frakcji objętościowej z 27,1% do nawet 50,6%). Wzrost gęstości biofilmu ogranicza możliwość dyfuzji utleniacza do wnętrza wielokomórkowej struktury bakteryjnej, czego efektem jest odporność na środki dezynfekcyjne [20].

W wodzie wodociągowej obecnych jest więcej związków, które promują rozwój biofilmów. Najbardziej biodostępnymi składnikami odżywczymi dla mikroorganizmów są związki zawierające biodegradowalny węgiel organiczny klasyfikowany jako przyswajalny węgiel organiczny (PWO), do których zaliczamy kwasy karboksylowe oraz aldehydy [110,246,252,253]. Wykazano, że rury polietylenowe charakteryzują się zdecydowanie większym potencjałem generowania frakcji PWO w następstwie kontaktu z wodą dezynfekowaną chlorem niż rury wodociągowe wykonane z PVC [252]. Czynnikiem mającym ogromne znaczenie dla rozwoju biofilmu jest obecność w wodzie pierwiastków biogennych. Analiza aktywności katabolicznej biofilmów zasiedlających rury wykonane z polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMW-PE) oraz PVC wskazała węgiel, pochodzący z wielkocząsteczkowych struktur, jako główny składnik odżywczy dla rozwijających się tam mikroorganizmów. Autorzy wykazali jednak, że związki zawierające azot są również istotnym źródłem składników odżywczych dla biofilmu zasiedlającego rury UHMW-PE, ponieważ metabolizuje on aż 16,84% dostępnych źródeł azotu w wodzie. W przypadku rur PVC odsetek ten wynosił jedynie 12,63%. Natomiast zużycie przez biofilmy związków zawierających fosfor i siarkę oszacowano jako niskie [110,249].

Intensywność tworzenia biofilmu zależy również od temperatury wody [245,249,250,254]. Jej wzrost nasila migrację związków chemicznych z wewnętrznych warstw materiału do wody, a także sprzyja proliferacji bakterii. Zależność ta może być szczególnie dobrze widoczna w kontekście wód uzdatnionych pozyskiwanych z wód powierzchniowych, charakteryzujących się podwyższonymi temperaturami w okresach letnich [245]. Wyniki dotychczas opublikowanych badań nad składem i szybkością wzrostu biofilmów bakteryjnych na powierzchni rur z tworzyw sztucznych wykazały, że bakterie łatwo wiążą się z powierzchnią PE i PVC, a następnie bardzo szybko zaczynają tworzyć biofilmy. Badania modelowe przeprowadzone przez García-Timmermans i in. [124] udowodniły, że wystarczy zaledwie 8 dni, aby nastąpił zauważalny wzrost liczby bakterii w wodzie opuszczającej model (liczba bakterii wzrosła z 10^5 komórek/ml na dopływie

do 10^6 komórek/ml na wyjściu z układu). Podobne wyniki uzyskali również inni autorzy [245,246,251]. Dodatkowo, wydłużając okres badań, Skovhus i in. [251] zaobserwowali, że mimo początkowego zwiększania się liczby komórek bakteryjnych w wodzie opuszczającej układ modelowy, z czasem ich liczba zaczyna stopniowo maleć, co skorelowane jest z rozwojem komórek tworzących matrycę biofilmu osadzonego na powierzchni rury.

Należy pamiętać, że istotnym elementem każdego systemu dystrybucyjnego są tzw. martwe końce (ang. *dead-ends*), czyli miejsca okresowego zastoju wody, gdzie istnieją warunki sprzyjające rozwojowi wszelkiego rodzaju mikroorganizmów. Przeprowadzenie kompleksowych badań mających na celu oddanie warunków, które realnie panują w sieci wodociągowej, wymaga uwzględnienia możliwych okresowych zatrzymań przepływu wody. Tego rodzaju analizy porównawcze przeprowadzono dla rur wykonanych z PVC, PE, HDPE i PEX. Uzyskane rezultaty wykazały, że w przypadku PVC powstające biofilmy składają się z dużej liczby pojedynczych komórek głównie bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. W przypadku PE, HDPE i PEX składy biofilmów wskazały na dużą różnorodność bytujących tam mikroorganizmów. Najwięcej komórek bakteryjnych odnotowano na powierzchni usieciowanego polietylenu (PEX), jednak nie wykazywały one predyspozycji do tworzenia dużych aglomeratów [106]. Składy dotychczas scharakteryzowanych biofilmów, rozwijających się na powierzchniach PE i PVC, wskazują na dużą różnorodność filogenetyczną zasiedlających je mikrobiomów. Najliczniej identyfikowane typy bakterii to Proteobacteria (26,7% – 60%), Bacteroidetes (2,3% – 3,4%) i Actinobacteria (0,7% – 1,9%) [106,243,246,251]. Natomiast wśród identyfikowanych bakterii pod względem rodzajowym dominowały *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Aquabacterium* i *Lactococcus* [246,251]. Obecność tych konkretnych rodzajów bakterii, jest konsekwencją uwalniania dużych ilości związków organicznych z tworzyw sztucznych, które promują ich rozwój [246].

Powszechnie stosowaną metodą zapobiegania rozwojowi mikroorganizmów w sieciach wodociągowych jest stosowanie środków dezynfekcyjnych. Według obowiązujących regulacji prawnych, woda opuszczająca stację uzdatniania nie może zawierać mikroorganizmów patogennych (normy prawne dotyczą bakterii *Escherichia coli*, *Enterokoki* oraz bakterii z rodzaju *Clostridium*), a dopuszczalna ogólna liczba mikroorganizmów obecnych w wodzie opuszczającej stację uzdatniania wynosi do 100 jtk/ml (w temperaturze 22°C) [45,46]. Głównym zadaniem stosowanych środków dezynfekcyjnych jest niszczenie wegetatywnych form bakterii, a obecność tzw. pozostałego środka dezynfekcyjnego w wodzie znacznie zmniejsza możliwość rozwoju biofilmu na ściankach rur przesyłowych. Niestety w literaturze pojawiają się doniesienia o obserwowanym zjawisku zaniku dezynfektanta z powodu jego interakcji ze związkami organicznymi wypłukiwanymi z powierzchni rury [231], a także z samym materiałem rury

[36,40,215–217]. Zjawisko zaniku środka dezynfekującego prowadzi do wzrostu stężenia całkowitego węgla organicznego (OWO) w wodzie, a tym samym do wzrostu dostępności substancji odżywczych dla mikroorganizmów [231,246]. Najnowsze doniesienia literaturowe sugerują, że w niektórych przypadkach materiał rury nie jest jedynym czynnikiem determinującym różnorodność oraz strukturę biofilmów zasiedlających sieci wodociągowe, a jako kluczowy czynnik identyfikują rodzaj zastosowanego środka dezynfekcyjnego. W cytowanych badaniach [248] zauważono, że obecność chloru w sieci wodociągowej zbudowanej z rur PEX determinowała powstawanie biofilmu złożonego z bakterii z rodzaju *Planctomycetia*, a jego znaczenie w tworzeniu różnorodnej społeczności mikroorganizmów było większe niż rodzaj materiału rury. Zwraca to uwagę, nie tylko na problem związany z opornością niektórych bakterii na powszechnie stosowane dezynfektanty, ale również sygnalizuje wagę prawidłowego doboru stosowanego dezynfektanta pod względem jego możliwych interakcji z materiałem budującym sieć wodociągową w kontekście zachowania stabilności mikrobiologicznej wody pitnej [248]. Zostało to potwierdzone przez Yang i in. [247], którzy zaobserwowali nie tylko zwiększenie oporności bakterii na środek dezynfekcyjny, ale także na antybiotyki. Oporność bakterii na środki dezynfekujące wynika przede wszystkim z ich wysokiego potencjału do odbudowy uszkodzonych komórek. Jeśli działanie środków dezynfekujących nie doprowadzi do całkowitej inaktywacji bakterii, w sprzyjających warunkach zaczną się one odbudowywać. W tym celu bakterie wykorzystują specyficzne mechanizmy naprawcze, w tym mechanizm, który przebiega na drodze naprawy przez wycinanie nukleotydów (tzw. „ciemna naprawa”) [255,256]. Mechanizmy „ciemnej naprawy” mogą być z powodzeniem wykorzystywane przez bakterie w warunkach panujących w sieciach dystrybucyjnych zbudowanych z PE i PVC, ze względu na zwiększoną dostępność składników odżywczych i towarzyszące temu zanikanie lub znaczącą redukcję stężenia pozostałego środka dezynfekującego.

Podsumowując, obecność i wysoki wskaźnik wzrostu biofilmów na rurach przesyłowych wody pitnej wykonanych z PE i PVC jest bardzo negatywnym zjawiskiem. Bakterie w rozwijających się na powierzchniach rur biofilmach mogą pogłębiać ich degradację i przyczyniać się do wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej (np. fragmentami tworzyw sztucznych), poprzez inicjowanie enzymatycznego rozkładu tworzywa sztucznego na skutek ich działalności metabolicznej [257,258]. Z czasem fragmenty tworzących się biofilmów mogą odrywać się od ścian rurociągów, uwalniając bakterie z powrotem do wody. Takie wtórne zanieczyszczenie mikrobiologiczne wody może skutkować zarówno obniżeniem jakości wody (np. zwiększeniem mętności, zmianą zapachu), jak i obniżeniem stabilności mikrobiologicznej, co w skrajnych przypadkach może stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumentów.

5. Żywice polimocznikowe w praktyce wodociągowej

5.1. Techniki bezwykopowe

Sieci wodociągowe to złożone układy rur wykonanych z różnych materiałów (żeliwo, stal, beton, tworzywa sztuczne), których długość w dużych miastach sięga tysięcy kilometrów. Systemy dystrybucji wody pitnej charakteryzują się stałą, trwającą często dziesiątki lat ekspansją, co powoduje, że najstarsze ich obszary często wykonane zostały w różnych okresach XX wieku. Wiek rur, niedoskonałości materiałowe oraz zużycie eksploatacyjne przewodów powodowane działaniem czynników hydraulicznych oraz procesów korozyjnych powodują częste awarie rurociągów, których usunięcie ze względu na lokalizację rur jest bardzo kosztowne, a czasami wręcz niemożliwe. Zły stan rurociągów wpływa też negatywnie na ostateczną jakość wody pitnej dostarczanej odbiorcom. W konsekwencji od wielu lat poszukiwane są rozwiązania umożliwiające naprawę i renowację przewodów wodociągowych w miejscu ich występowania. Ze względów przestrzennych i ekonomicznych coraz większą popularnością cieszą się różnego rodzaju techniki bezwykopowe, do których zaliczamy metody o nazwach: „Relining” nazywany inaczej „Sliplining” (SL), czyli wciskanie rury w rurę i modyfikacje tej techniki, wśród których wyróżniamy renowację panelową (PL, ang. *Panel Lining*), renowację spiralną wykładziną rurową (SWP, ang. *Spiral Wound Pipe*), renowację wykładziną z kompozytu wzmacnianego włóknem (FRP, ang. *Fiber-reinforced Polymer*), renowację wykładziną utwardzaną na miejscu CIPP oraz renowację natryskową (SIPP, ang. *Spray-in-place Pipe*). Najstarsza z wymienionych metod, czyli SL, polega na wciągnięciu nowej rury/wykładziny (najczęściej PE/HDPE, PVC, polimery wzmacniane włóknem szklanym (GFRP, ang. *Glass Fiber Reinforced Polymer*)) do wnętrza naprawianej rury głównej, a przestrzeń między nimi wypełniana jest przy użyciu zaprawy. Metoda PL, będąca modyfikacją techniki SL, wykorzystuje wykładziny panelowe/segmentowe, które można etapami wprowadzać do wnętrza naprawianej rury. Natomiast najnowszym ulepszeniem techniki SL jest technika SWP, polegająca na wykorzystaniu wykładziny z tworzywa sztucznego, która po wprowadzeniu do naprawianej rury jest spiralnie zwijana i łączona mechanicznie lub termicznie, tworząc nową, szczelną rurę wewnętrzną. W technice FRP do renowacji rur wykorzystuje się żywice polimerowe (najczęściej epoksydy i poliestry) wzmocnione różnego rodzaju włóknami (włókna szklane, węglowe, bazaltowe, amidowe lub naturalne), które wprowadzane są do odpowiednio przygotowanego wnętrza rury. Wśród wymienionych technik bezwykopowych najbardziej popularna jest metoda CIPP, polegająca na wprowadzeniu do wnętrza rurociągu wykładziny z żywicy termoutwardzalnej, która rozprężona za pomocą ciśnienia lub powietrza dopasowuje się do kształtu naprawianej rury, dzięki czemu zapewnia wsparcie strukturalne i zwiększa odporność na obciążenia w obrębie rury

[22,25]. Innowacyjną techniką bezwykopowej renowacji wyeksploatowanych rurociągów jest metoda „*Spray-In-Place Pipe*” (SIPP), która polega na wykorzystaniu natryskiwanych powłok polimerowych wprowadzanych na wewnętrzną powierzchnię rur metodą natrysku odśrodkowego, którego zadaniem jest nałożenie warstwy polimeru wytworzonej *in-situ* w momencie wprowadzenia jej do wnętrza rury. Skutkiem zastosowania metody SIPP jest poprawa stanu wewnętrznej powierzchni rury, a także zwiększenie odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej powierzchni na warunki panujące w sieci wodociągowej [22–25].

5.1.1. Żywice polimocznikowe w technologii „*Spray-In-Place Pipe*” (SIPP)

Wprowadzenie technologii SIPP do renowacji rur dystrybuujących wodę pitną nastąpiło w latach 80-tych [259]. Od tego czasu przedsiębiorstwa wodociągowe poszukują niezawodnych, opłacalnych i energooszczędnych powłok, które jednocześnie będą neutralne dla jakości wody przepływającej przez naprawiony rurociąg. Najczęściej wykorzystywanymi materiałami w technice SIPP są cementy, geopolimery oraz żywice polimerowe. W przypadku polimerów jako materiał natryskiwany do wnętrza uszkodzonych rur początkowo stosowano głównie żywice epoksydowe. Rozwój technik bezwykopowych spowodował, że obecnie chętniej wykorzystywane są żywice poliuretanowe, ponieważ charakteryzują się znacznie krótszym czasem wiązania niż cementy czy żywice epoksydowe (sekundy zamiast minut) [25].

Coraz większą popularność w technikach bezwykopowych zyskują żywice polimocznikowe (PM), co wynika z ich odporności na korozję oraz krótkiego - wynoszącego zaledwie kilka sekund – czasu wiązania [260,261]. Dodatkowo powłoki polimocznikowe charakteryzują się odpornością chemiczną, nieprzepuszczalnością dla wilgoci, doskonałymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak: udarność, elastyczność, wytrzymałość na rozerwanie, rozciąganie i ścieranie, niepalność i trwałość oraz możliwością aplikowania na wilgotne powierzchnie bez konieczności używania dodatkowych rozpuszczalników i związków lotnych [261,262]. Ze względu na wymienione właściwości żywice polimocznikowe są materiałem, który posiada ogromny potencjał zastosowania jako polimerowa warstwa ochronna w technice SIPP [259,263]. Dodatkowo, liczony w sekundach czas wiązania oraz schnięcia okładzin polimocznikowych pozwala na szybki powrót naprawianego rurociągu do ponownego użytkowania [22]. Niewątpliwą zaletą powłok polimocznikowych jest fakt, że proces powlekania nimi rur jest stosunkowo prosty i obejmuje zaledwie kilka kluczowych etapów, wśród których wyróżniamy czyszczenie rurociągów, kontrolę oczyszczonej rury, natrysk (można wykonać na mokrej powierzchni, jednak na powierzchni nie powinno dochodzić do gromadzenia się wody), kontrolę oraz testy hydrauliczne, a zakończony jest dezynfekcją i płukaniem [259,264,265]. Pierwsze

powłoki polimocznikowe przeznaczone do stosowania w sektorze wodociągowym pojawiły się w 1999 roku i funkcjonowały pod nazwą handlową „Copon Hycote 169”. Rozwój badań pozwolił na opracowanie kolejnych natryskowych powłok strukturalnych o nazwach handlowych „Scotchkote 169HB” i „Scotchkote 2400”, które zaczęły być stosowane odpowiednio w 2004 i 2011 roku [259].

Technologie bezwykopowe to nie jedyne miejsce wykorzystania unikalnych właściwości polimocznika. Powłoki polimocznikowe od momentu wprowadzenia na rynek znalazły szereg różnorodnych zastosowań m.in. jako powłoki ochronne na beton i stal (zabezpieczenie nabrzeży w portach, izolacja i wzmacnianie fundamentów, wykładziny ochronne w magazynach i na parkingach itp.) [266–268], powłoki o właściwościach antybakteryjnych [269], samonaprawiające się farby [270,271], materiał budowlany i konstrukcyjny [267,272] oraz w balistyce do produkcji, m.in. kamizelek kuloodpornych i hełmów [273–275].

5.2. Struktura i właściwości żywic polimocznikowych

Synteza żywic polimocznikowych odbywa w wyniku reakcji poliaddycji prepolimeru izocyjanianowego i poliaminy, a sam proces utwardzania polimeru trwa do kilkudziesięciu sekund [276–278]. W przypadku żywic przeznaczonych do zastosowań przemysłowych użyte substraty mają charakter alkaliczny, a otrzymany materiał nazywany jest „gorącym polimocznikiem” [279]. Substraty izocyjanianowe stosowane najczęściej do produkcji żywic polimocznikowych to tolueno-2,4-diizocyjanian (TDI) lub difenylometanodiizocyjanian (MDI). Zastosowanie składnika diizocyjanianowego o symetrycznej strukturze zapewnia odpowiednią wytrzymałość na rozciąganie materiału. Substratami aminowymi mogą być polieteroaminy o dużej masie cząsteczkowej, które odpowiadają za budowanie segmentów miękkich polimeru, ale także aminy o małej masie cząsteczkowej, które działają jako przedłużacze łańcucha. Kwestia odpowiedniego doboru przedłużacza łańcucha jest niezwykle istotna, ponieważ może mieć decydujący wpływ na uzyskane końcowe właściwości mechaniczne materiału. Rolą przedłużacza łańcucha jest tworzenie wiązań mocznikowych, których obecność determinuje syntezę materiału charakteryzującego się zwartą strukturą [261,279].

Cechą charakterystyczną polimocznika jest jego segmentowa budowa [276] odpowiadająca za zdolność do szybkiego utwardzania w stosunkowo niskich temperaturach, wysoką odporność na korozję i starzenie, dobrą przyczepność, doskonałe właściwości mechaniczne i niską palność [260,261]. W strukturze polimocznika występują dwa rodzaje segmentów: twarde (ST, ang. *Hard Segments*) i miękkie (SM, ang. *Soft Segments*). Twarde domeny są tworzone przez polarne wiązanie mocznikowe między grupami aminowymi i karbonyłowymi

(NH-CO-NH). Twarde segmenty zajmują rozległy obszar i łączą się między sobą za pomocą poprzecznych wiązań wodorowych. Sieciowanie polimeru z tworzeniem wiązań wodorowych wewnątrz twardych segmentów jest kluczowe pod względem końcowych właściwości materiału, ponieważ determinują one temperaturę zeszklenia oraz siły spójności wewnątrcząsteczkowej. Głównym czynnikiem tworzącym wewnętrzną strukturę polimocznika są nieuporządkowane wiązania wodorowe, których obecność może powodować rozdzielanie mikrofaz w obrębie polimeru. Z drugiej strony, obecność zbyt wielu wiązań wodorowych może prowadzić do mechanicznego „prostowania” polimeru, co może skutkować niezdolnością do skutecznego rozpraszania naprężeń. Twarde domeny polimocznika mają zdolność do samoorganizacji i przybierania postaci przypominającej wstążkę, jednak w związku z tym, że występują one w matrycy złożonej z segmentów miękkich, struktura ta nie jest w stanie wytworzyć się w pełni ze względu na liczne ograniczenia przestrzenne. Segmentami miękkimi w strukturze polimocznika są długie alifatyczne łańcuchy polieterowe. Końcowe właściwości polimocznika determinuje stosunek ilości twardych segmentów do liczby miękkich segmentów. Można nim manipulować przez kontrolowanie zawartości poszczególnych segmentów na etapie syntezy [276,280], a uzyskiwane efekty ocenić poprzez analizę stabilności termicznej uzyskanego polimocznika [279]. Temperatura zeszklenia SM jest zwykle niższa od temperatury otoczenia, wynika z tego stosunkowo łatwa utrata elastyczności segmentów miękkich i w konsekwencji zwiększenie kruchości materiału i utrata przyczepności do podłoża. ST charakteryzują się zeszkleniem powyżej temperatury otoczenia, co determinuje ich stabilność [279]. W celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej polimocznika, modyfikuje się go różnymi rodzajami wypełniaczy nieorganicznych jak np. nanokrzemionki modyfikowane silanowym środkiem sprzęgającym KH-550, nanorurki haloizytowe, a także różne postacie bazaltu (w postaci zmielonych włókien o nieregularnych kształtach, włókien o regularnych kształtach oraz proszku) [281–284]. Wszystkie wspomniane typy wypełniaczy pozwoliły na polepszenie właściwości mechanicznych uzyskanego kompozytu. Dodatek zaledwie 4% masowych KH-550 przyczynia się do wzrostu twardości i udurowienia materiału, a także zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie [281]. W przypadku wypełniaczy bazaltowych przy 5% dodatku masowego zmielonych włókien bazaltowych, odnotowano zmniejszenie skłonności do tworzenia defektów w obrębie struktury materiału w porównaniu z żywicą niemodyfikowaną [282]. Natomiast najkorzystniejszym działaniem okazało się wprowadzenie 20% masowych proszku bazaltowego do żywicy polimocznikowej, ponieważ zagwarantowało to uzyskanie materiału charakteryzującego się lepszymi właściwościami termomechanicznymi, a także większą twardością (wzrost o 76%) oraz wytrzymałością na rozciąganie (wzrost o 40%) w stosunku do materiału niemodyfikowanego [283]. Zastosowanie

wypełniacza bazaltowego zwiększa lepkość materiału, a w konsekwencji zmniejsza podatność żywicy na zatrzymywanie powietrza podczas procesu natryskiwania. Dzięki temu obserwuje się zmniejszoną podatność na uszkodzenia mechaniczne żywicy polimocznikowej z wypełnieniem bazaltowym, ponieważ w strukturze wewnętrznej materiału nie tworzą się puste przestrzenie wypełnione pęcherzykami gazu, które mogą pękać podczas eksploatacji powłoki polimocznikowej [284].

5.2.1. Efektywna grubość powłoki

Wdrożenie technologii bezwykopowej renowacji w sektorze wodociągowym wymaga określenia efektywnego zakresu wartości dla grubości wykładziny polimocznikowej rozprowadzanej na wewnętrznych ściankach rury. Orlov [259] wykorzystał do tego celu modelowanie komputerowe, uwzględniające zarówno rzeczywiste właściwości mechaniczne i fizyczne PM, jak i procesy stopniowego starzenia materiału podczas długotrwałej eksploatacji. Celem badań było wyznaczenie optymalnej grubości powłoki przy założeniu zachowania pełnych właściwości użytkowych polimocznika podczas 50-letniej eksploatacji. Analizowano konstrukcję wykonaną ze „starej rury” z nałożoną powłoką polimocznikową. Wprowadzono zmienność parametrów w zakresie średnicy rury (100 – 610 mm) i wewnętrznego ciśnienia wody (0,6 – 1,2 MPa). Badania przeprowadzono dla dwóch różnych powłok polimocznikowych o nazwach handlowych „Scotchkote 169HB” oraz „Scotchkote 2400”. Uzyskane rezultaty badań modelowych i symulacyjnych pokazały, że pięćdziesięcioletni okres eksploatacji powłok spowoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie dla obu materiałów (z 14,93 MPa do 10,66 MPa dla Scotchkote 169HB oraz z 29,63 MPa do 26,69 MPa dla Scotchkote 2400), a także obniżenie modułu Younga (z 296,2 MPa do 225,2 MPa dla Scotchkote 169HB oraz z 2002,03 MPa do 751,3 MPa dla Scotchkote 2004). Natomiast w oparciu o przeprowadzone symulacje komputerowe określono, że zależność grubości powłok od średnicy i warunków eksploatacji ma charakter logarytmiczny. Zdobyte podczas badań informacje są przydatne w procesie projektowania grubości powłok i ich dostosowywania do warunków pracy rurociągu, ponieważ pozwalają na określenie zakresów efektywnych grubości powłoki dla różnych średnic rur, i tak np. dla rury o średnicy 200 mm i ciśnienia 0,6 MPa wyznaczona efektywna grubość powłoki wynosiła 6,45 mm dla Scotchkote 169HB i 4,38 mm dla Scotchkote 2004 [259]. Uzyskane wyniki pozwoliły określić funkcjonalną korelację pomiędzy grubością powłoki polimocznikowej a średnicą rurociągu i potwierdziły skuteczność powłok polimocznikowych w kontekście poprawy integralności strukturalnej i funkcjonalności zniszczonych rurociągów ciśnieniowych. Autor badania zwrócił jednak uwagę, że symulacja komputerowa nie jest w stanie

realistycznie uwzględnić procesów chemicznych i biologicznych, zachodzących podczas rzeczywistej eksploatacji sieci wodociągowych [259].

5.2.2. Przyczepność

Powłoki polimocznikowe cechuje wytrzymałość mechaniczna i odporność termiczna, a także mogą one spełniać funkcje ochrony przed wilgocią, co w efekcie opóźnia degradację powlekanych materiałów. Ustalenie odpowiedniej grubości warstwy powłoki zapewnia jej skuteczność w ochronie materiału matrycy tylko wtedy, kiedy natryśnięty materiał odpowiednio połączy się z powierzchnią odnawianej rury. W technikach natryskowych niezwykle ważnym aspektem jest przyczepność stosowanych materiałów powłokowych, na którą w istotny sposób wpływa środowisko wytwarzania powłoki. Badania przeprowadzone przez Peng i in. [285] wykazały, że kluczową rolę podczas generowania oraz nanoszenia powłoki polimocznikowej odgrywa temperatura otoczenia w jakiej aplikowana jest powłoka, a jej wartość jest uzależniona od rodzaju żywicy oraz typu podłoża. W procesie nanoszenia żywicy polimocznikowej na powierzchnię betonowych rur ustalono jako optymalną temperaturę 20 °C – 30 °C. Zachowanie odpowiednich warunków temperaturowych pozwala na uzyskanie materiału pozbawionego powierzchniowych defektów, które często są efektem niewłaściwego czasu utwardzania, a dodatkowo eliminuje to problem powstawania pustych przestrzeni między powłoką i matrycą rury. Istotne jest również utrzymanie odpowiedniego poziomu wilgotności podczas aplikacji, ponieważ zbyt wilgotne warunki sprzyjają utworzeniu warstwy wodnej między materiałami, co skutkuje obniżeniem przyczepności, a w konsekwencji odspajaniem powłoki podczas eksploatacji. Czynnością prewencyjną dla procesów prowadzących do łuszczenia i odspajania powłoki jest właściwe przygotowanie powierzchni materiału przed aplikacją żywicy, co w przypadku rur wodociągowych wiąże się z usuwaniem (zdrapywaniem) osadów korozyjnych i biofilmów [285]. Wyniki uzyskane przez Peng i in. [285], podczas badania przyspieszonego starzenia, wykazują wyraźną korelację między spadkiem przyczepności żywicy polimocznikowej do materiału podłoża, a okresem eksploatacji i amplitudą temperatury otoczenia. Cytowane badania modelowe, pozwoliły autorom na przygotowanie prognozy żywotności powłoki, którą oszacowali na zaledwie 16,5 roku zakładając, że średnia roczna amplituda temperatury otoczenia będzie wynosić 15 °C. Z przeprowadzonych przez Li i in. [286] badań wynika, że proces odspajania powłoki polimocznikowej jest złożonym i nieliniowym zjawiskiem, a do jego opisu badacze wykorzystali tzw. model strefy kohezji, który nadaje się do analizy różnych momentów powstawania pęknięć i uszkodzeń uderzeniowych, a także złożonych procesów awarii, pęknięcia i dynamicznej propagacji pęknięć. Informacje uzupełniające na temat zmian przyczepności materiału do matrycy w symulowanych warunkach eksploatacji dostarczyli Chenwi

i in. [287], którzy przeprowadzili analizę wpływu długotrwałego działania wody morskiej na proces łuszczenia połączeń stopu polimocznikowo-monelowego (stop miedzi i niklu, z domieszką żelaza i manganu, powszechnie stosowany w konstrukcjach morskich). Przeprowadzone testy przyspieszonego starzenia pozwoliły na analizę zachowania tego stopu na skutek długotrwałej ekspozycji na wodę słoną, która spowodowała spadek wytrzymałości powłoki na odrywanie (o 83% po 8 tygodniach w teście odrywania pod kątem 180°) [287]. Zaobserwowano znaczny spadek przyczepności powłoki polimocznikowej podczas prowadzenia testów przyspieszonego starzenia w roztworze NaCl, co sugeruje jej niską odporność na wodę morską. Ponadto zauważono, że zmiany przyczepności powłoki generują powstawanie zmian w mikrostrukturze, tj. powstawanie pęknięć, zarysowań powierzchni lub powstawanie defektów powierzchniowych, co skutkuje zmniejszeniem trwałości materiału [288]. Z drugiej strony opracowano model opisujący dynamiczny mechanizm pęknięcia i proces delaminacji polimocznika przy różnych szybkościach odkształcania materiału powłoki i materiału matrycy. Model zaproponowany przez badaczy jest alternatywą i uproszczeniem wspomnianej „metody strefy kohezji”, a do badania wykorzystano materiał modyfikowany strukturami na bazie krzemu zintegrowanymi z łańcuchem głównym polimeru. Analiza podatności tych zmodyfikowanych żywic polimocznikowych na procesy eksfoliacji inicjowane przez obniżoną temperaturę i zjawiska tarcia potwierdziła, że wprowadzenie modyfikacji do powłok polimocznikowych może mieć korzystny wpływ na właściwości powłoki i wpłynąć na jej zachowanie w trudnych warunkach środowiskowych [268].

5.2.3. Odporność termiczna

Wcześniej wspomniano już o istotnym wpływie temperatury na końcowe właściwości funkcjonalne powłok polimocznikowych, jednak z innej perspektywy temperatura jest też czynnikiem powodującym degradację powłok polimocznikowych. Marlin i Chahine [289] przeprowadzili ocenę odporności żywicy polimocznikowej na rozkład termiczny i wykazali, że zachodzi on w sposób złożony i niejednorodny. Segmentowa budowa kopolimeru odpowiada za skomplikowaną naturę procesu rozkładu materiału, który w matrycy może zawierać różną ilość domen twardych i miękkich. Wzajemny stosunek zawartości domen twardych i miękkich może zostać wykorzystany do określenia stabilności termicznej poszczególnych polimoczników, a w konsekwencji prognozowania przebiegu stopniowego pogarszania jakości tworzywa sztucznego. Można wyróżnić dwa główne etapy procesu degradacji żywic polimocznikowych. Pierwszy, mniej stabilny etap odpowiada degradacji twardych segmentów polimocznikowych i powoduje uwolnienie lotnych związków, uwięzionych w strukturze PM. Natomiast podczas drugiej, bardziej stabilnej fazy, miękkie segmenty w matrycy ulegają degradacji, co przyczynia

się do pogorszenia właściwości mechanicznych materiału. Obserwacje te, potwierdzają wyniki uzyskane przez innych badaczy, którzy wykazali, że zmiany powodujące degradację polimoczników narażonych na wysokie temperatury zachodzą głównie w obrębie segmentów miękkich, a to czyni je słabym punktem powłok polimocznikowych [288,290–293]. Całkowity rozkład termiczny łańcuchów, ostatecznie prowadzi do powstania mieszaniny CO, CO₂, kwasu izocyjanowego (HNCO), izocyjanianu metylu (CH₃NCO) i prostych węglowodorów [289].

5.2.4. Odporność na promieniowanie UV

Promieniowanie ultrafioletowe charakteryzuje się wysoką energią, dzięki której ma zdolność do inicjowania degradacji materiałów polimerowych, na skutek zrywania wiązań chemicznych. Badania dotyczące zjawiska utlenienia powłoki polimocznikowej przez promieniowanie UV wykazały, że na jej powierzchni pojawiały się liczne, brązowe plamy, których liczba wzrastała wraz z wydłużającym się czasem ekspozycji, czemu towarzyszyło powstawanie mikrouszkodzeń powierzchniowych na skutek zmian w mikrostrukturze materiału [288]. Potwierdza to, że obserwowane na powierzchni materiału zmiany są konsekwencją procesu utleniania i skutkują utratą połysku oraz zmianami koloru tworzywa. Badania wytrzymałości adhezyjnej przeprowadzone na żywicy polimocznikowej wykazały, że w wyniku oddziaływania promieniowania UV traci ona właściwości barierowe dla jonów chlorkowych. Zaobserwowano również utratę przyczepność powłoki do materiału matrycy i wzrost jej podatności na odspajanie, co w konsekwencji pogarsza właściwości ochronne powłok polimocznikowych. Na podstawie analizy ATR-FTIR (ang. *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) udowodniono, że działanie promieniowania UV spowodowało drastyczne zmiany w strukturze chemicznej zewnętrznych warstw materiału. Zaobserwowano zmniejszenie intensywności pików pochodzących od grupy karbonylowej (C=O), co sugeruje rozkład grupy uretanowej lub mocznikowej w żywicy. Badacze podkreślają jednak, że zmiany te stały się mniej widoczne w czasie, co sugeruje, że grupy uretanowe i mocznikowe w głębszych warstwach powłoki są stabilne [293,294]. Z drugiej strony jednak, testy starzenia przeprowadzone przez Pal [295] wykazały, że w wyniku narażenia polimocznika na działanie promieniowania UV krystaliczność jego mikrostruktury ulega zniszczeniu, co powoduje spadek wytrzymałości mechanicznej materiału. Badania kompozytów polimocznikowych udowodniły, że przebieg oraz szybkość procesu ich starzenia są w dużym stopniu zależne od obecności oraz rodzaju użytych wypełniaczy wzmacniających końcową strukturę materiału. Powłoki polimocznikowe zawierające trzy rodzaje wypełniaczy o różnym stężeniu (5 – 20% masowych), tj. wypełniacz bazaltowy w postaci proszku, zmielone włókna bazaltowe oraz nanorurki haloizytowe, poddano procesowi przyspieszonego starzenia poprzez naświetlanie promieniowaniem UV, a uzyskane rezultaty porównano

z niemodyfikowanym materiałem [283]. Rezultaty uzyskane przez Barczewskiego i in. [283] przy wykorzystaniu sprzężonej analizy spektroskopowej, potwierdziły zachodzenie procesów fotooksydacji i fotodegradacji prowadzących do uszkodzeń mechanicznych na powierzchni materiału zarówno w przypadku kompozytów, jak i materiału niemodyfikowanego. Jednak w przypadku materiałów kompozytowych, proces degradacji głębszych warstw materiału był znacznie mniej intensywny niż w przypadku niemodyfikowanego polimocznika. Potwierdza to słuszność wprowadzania do struktury żywic polimocznikowych nieorganicznych środków wzmacniających, ponieważ wpływają one na poprawę właściwości mechanicznych materiałów przeznaczonych do długotrwałej eksploatacji [277].

5.2.5. Erozja kawitacyjna

Interesującym zjawiskiem wpływającym na parametry użytkowe powłok polimocznikowych jest erozja kawitacyjna, wynikająca z oddziaływania na materiał wody o dużej prędkości przepływu. Problem powstawania uszkodzeń powierzchni na skutek kawitacji jest bezpośrednio związany z eksploatacją przewodów wodociągowych. Kawitacja to zjawisko powstające na granicy cieczy i ciała stałego w wyniku lokalnego spadku ciśnienia poniżej ciśnienia pary, będącego skutkiem zmian prędkości przepływu cieczy. Jego efektem jest powstawanie pęcherzyków gazu. Utworzone w cieczy pęcherzyki mają skłonność do zapadania się w kierunku powierzchni ciała stałego, co prowadzi do uszkodzenia materiału [296]. Erozja kawitacyjna to natomiast określenie, opisujące postępującą degradację materiału spowodowaną zjawiskiem kawitacji. Właściwości polimocznika powodują, że potencjalnie może on poprawić odporność na erozję kawitacyjną i skutecznie chronić powlekaną powierzchnię przed uszkodzeniem, ze względu na zdolność do pochłaniania i rozpraszania energii uderzenia. Odpowiedzią materiału polimocznikowego na uderzenia o dużej prędkości może być przejście do stanu szklistego, poza jego sprężyste *plateau*, jednak przejście to nie powoduje zginania/zmiażdżenia materiału, co bezpośrednio wynika ze wspomnianych zdolności polimocznika do pochłaniania energii uderzenia. Testy, mające na celu zbadanie wpływu erozji kawitacyjnej, przeprowadzone na powierzchniach pokrytych żywicą polimocznikową wykazały, że proces ten zachodzi z różną intensywnością, co zależne jest od składu chemicznego powłoki i właściwości podłoża [289]. Na podstawie dostępnych wyników badań można stwierdzić, że powłoki polimocznikowe charakteryzują się wysoką odpornością na erozję kawitacyjną. Powłoka ulega jedynie deformacji plastycznej, a powstające wgłębienia są niewielkie i ograniczają się jedynie do zewnętrznej powierzchni materiału. Porównanie maksymalnej głębokości erozji dla żywic polimocznikowych z żywicami epoksydowymi pokazuje, że wykazują one wysoką zdolność do rozpraszania energii implozji pęcherzyków gazu. W trwającym zaledwie 180 minut eksperymencie porównawczym

Huang i in. [297] wykazali, że dla powłoki polimocznikowej maksymalna głębokość erozji wyniosła zaledwie 192,3 μm , natomiast w przypadku powłoki epoksydowej zmierzono aż 773,4 μm . W innych badaniach wykazano, że znaczący wpływ na odporność polimocznika na kawitację ma temperatura. W trakcie testów odnotowano, że powłoka umieszczona w niższej temperaturze (-10 °C) była bardziej odporna na uszkodzenia kawitacyjne niż próbka umieszczona w wyższej temperaturze (5 °C) [289]. Ponadto zaobserwowano, że w niektórych przypadkach powłoka polimocznikowa w warunkach erozji kawitacyjnej wykazuje pogorszenie właściwości mechanicznych i wzrost podatności na uszkodzenia, co często jest wynikiem synergii między lokalną energią uderzenia w materiał, a wzrostem jego temperatury wewnętrznej podczas erozji. Jednak obecność modyfikatorów, takich jak mielone włókno węglowe, poprawia właściwości termomechaniczne polimocznika [296].

5.3. Zachowanie powłok polimocznikowych podczas eksploatacji w środowisku wodnym

5.3.1. Zmiany morfologii powierzchni

Lata użytkowania rur z tworzyw sztucznych dostarczyły licznych informacji na temat możliwych zagrożeń związanych z ich starzeniem i degradacją mechaniczną, wśród których najbardziej znaczące dla jakości wody pitnej są wysoki potencjał uwalniania cząstek mikro/nanoplastiku oraz wzrost porowatości powierzchni, sprzyjający kolonizacji sieci wodociągowych przez mikroorganizmy. W systemach dystrybucji wody pitnej materiały rurowe są narażone na stałe oddziaływanie przesyłanej wody płynącej z dużą prędkością i ciśnieniem, a także zawierającej środki dezynfekujące o wysokim potencjale utleniającym, które mogą sprzyjać przyspieszonej degradacji powłok polimocznikowych. Ponadto nie wiadomo, w jaki sposób procesy degradacji polimocznika mogą wpływać na końcową jakość wody pitnej dostarczanej konsumentom. W oparciu o dotychczas opublikowane wyniki można wnioskować, że starzenie materiału wywołane eksploatacją dobrze obrazują zmiany morfologii w obrębie jego powierzchni. W literaturze powierzchnia nowego polimocznika została opisana jako stosunkowo gładka i jednorodna, bez widocznych pęknięć. Jednak niekiedy badacze obserwowali również charakterystyczne cząstki, które powstały prawdopodobnie w efekcie nieprawidłowości podczas procesu mieszania reagentów, a także nakładania i utwardzania żywicy [293,294]. W przypadku analizy zmian wyglądu powłoki PM, podczas ekspozycji na wodę morską, obserwowano stopniowe łuszczenie, a następnie pękanie materiału, co skutkowało powstaniem znacznej ilości mikropęknięć powierzchniowych. Obserwowane zmiany pogłębiały się z czasem, co wiązało się z widocznym zmniejszeniem połysku powłoki (o 91,5%), a także wzrostem jej chropowatości i hydrofilowości [293]. Wzrost hydrofilowości powierzchni prowadzi do wzrostu

jej podatności na przyleganie zanieczyszczeń, co również przyczynia się do zmniejszenia połysku powłoki [298]. Ponadto wzrost podatności PM na adhezję sprzyja osadzaniu się na ściankach rur wodociągowych mikroorganizmów, których obecność w sieci wodociągowej jest niebezpieczna ze względu na możliwość ewentualnego wtórnego skażenia mikrobiologicznego wody pitnej.

5.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Analiza wpływu wody na trwałość żywic polimocznikowych ma duże znaczenie w kontekście możliwości ich wykorzystania jako materiałów do bezwykopowej renowacji rurociągów wody pitnej. Niestety, jak dotąd w literaturze naukowej nie ma badań bezpośrednio opisujących wpływ ciągłego kontaktu z wodą płynącą pod zwiększonym ciśnieniem na właściwości i strukturę żywic polimocznikowych, pokrywających wewnętrzne ścianki regenerowanych rur przesyłowych. Dostępne informacje na temat zachowania się polimocznika w środowisku wodnym są również niejednoznaczne. W badaniu dotyczącym degradacji polimocznika pod wpływem oddziaływania wody oszacowano okres półtrwania hydrolizy materiału na tysiące do milionów lat, w zależności od użytych substratów i założonej kinetyki reakcji [299]. Jednak analizy wpływu absorpcji wody na starzenie fizyczne polimocznika udowodniły, że woda powoduje modyfikacje mikrostruktury materiału poprzez początkowe wnikanie do segmentów miękkich, co skorelowane jest z ograniczeniem ich ruchliwości na skutek interakcji z wodą. W kolejnych etapach obserwuje się częściową dezintegrację domen twardych, potwierdzoną przez zmniejszającą się ilość wiązań wodorowych. Skutkiem absorpcji wody jest pogorszenie właściwości mechanicznych polimocznika i zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie (nawet o połowę) oraz plastyfikacja materiału skorelowana z uszkodzeniem luźno upakowanych twardych segmentów. Song i in. [300] ustalili, że oddziaływanie wody z materiałem zachodzi w następującej kolejności: wolne C-O > monodentne wiązanie wodorowe C-O > bidentne wiązanie wodorowe C-O. Mechanizm absorpcji wody rozpoczynający się atakiem w obrębie łańcuchów budujących segmenty miękkie, potwierdziły badania modelowe przeprowadzone przez Che i in. [293], dotyczące wpływu kontaktu z wodą morską na żywice polimocznikową. Pokazały one, że procesy starzenia powłoki polimocznikowej zachodzące w ciągu zaledwie 150 dni, spowodowały istotne zmiany w składzie chemicznym i strukturze analizowanej żywicy. Przede wszystkim zaobserwowano spadek procentowej zawartości grup budujących strukturę miękkich segmentów polimerowych (C-O-C), co wiązało się ze znacznym uszkodzeniem materiału. Efektem silniejszej degradacji miękkich segmentów niż twardych jest zwiększenie rozdziału mikrofaz w materiale, co powoduje zaburzenie struktury plastycznej, a w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej badanej żywicy. Do analizy dynamiki zmian zachodzących podczas postępującego starzenia materiału autorzy wykorzystali technikę

ATR-FTIR [293]. W przypadku polimocznika i żywicy z niego wytworzonych szczególną uwagę przywiązuje się do pasm przy 1643 cm^{-1} (grupa karbonylowa mocznika), 1548 cm^{-1} (drgania zginające N-H w moczniku) oraz 2270 cm^{-1} (drgania rozciągające $\text{N}=\text{C}=\text{O}$), których obecność potwierdza całkowite zakończenie reakcji poliaddycji [284,288]. Wyniki uzyskane przez Che i in. [293] wykazały, że podczas kontaktu okładziny polimocznikowej z wodą morską w polimerze zachodzą zmiany manifestujące się spadkiem intensywności sygnałów pochodzących od grup funkcyjnych budujących jego strukturę i tworzących wiązania wodorowe ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}$), co skutkuje spadkiem wytrzymałości mechanicznej badanej żywicy [293]. Z kolei Umemura i in. [301], próbując określić trwałość polimocznika w środowisku wodnym wykazali, że woda ma tendencję do atakowania grup amidowych w strukturze materiału. Na tej podstawie autorzy zaproponowali mechanizm hydrolizy polimocznika, obejmujący rozszczepienie wiązania amidowego w materiale, co prowadzi do powstania grup aminowych i karbonylowych oraz dalszego rozpadu tych grup z utworzeniem tlenku węgla (IV) i aminy.

Efekty degradacji starzeniowej polimocznika na skutek interakcji ze środowiskiem wodnym po stosunkowo krótkim czasie kontaktu, sygnalizują jego potencjał do uwalniania niepożądanych związków (produktów ubocznych degradacji) oraz potencjał do uwalniania cząstek mikro/nanoplastiku oraz stosowanych wypełniaczy z materiału do wody, wynikający z obniżenia odporności mechanicznej na skutek zmian w strukturze chemicznej. Niewątpliwie skłania to do refleksji nad tym, jak materiał ten będzie się zachowywał podczas eksploatacji w konstrukcjach hydrotechnicznych mających kontakt z wodą pitną. Ponadto nie wiadomo, w jaki sposób procesy degradacji polimocznika mogą wpływać na końcową jakość wody pitnej dostarczanej konsumentom.

5.4. Potencjalny wpływ na końcową jakość wody pitnej

W rozdziale 1 (str. 23) zostały omówione wymagania jakościowe dotyczące wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Producenci wody pitnej dokładają wszelkich starań, aby jakość wody opuszczającej stacje uzdatniania nie uległa pogorszeniu podczas jej transportu do kranów konsumentów. W praktyce jednak bardzo często na tym etapie dochodzi do wtórnego zanieczyszczenia wody. W przypadku rur wykonanych z tworzyw sztucznych spowodowanego m.in. uwalnianiem związków organicznych, których obecność w wodzie pitnej skutkuje pogorszeniem jej parametrów organoleptycznych, tj. smaku i/lub zapachu oraz nadmiernym rozwojem flory bakteryjnej zasiedlającej wnętrza rur. Ponadto, związki te mogą również stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Najnowsza dyrektywa UE [46] zobowiązuje przedsiębiorstwa wodociągowe do stosowania podczas budowy nowych przyłączy

wodociągowych oraz wymiany/remontu istniejących instalacji materiałów, które są jak najbardziej obojętne względem wody pitnej. W przypadku powłok polimocznikowych brakuje raportów, które dostarczałyby informacji o wpływie kontaktu z powłoką na jakość wody pitnej. Jak dotąd, dostępne są jedynie wyniki badań terenowych i laboratoryjnych przeprowadzonych przez Donaldson i Whelton [302], obejmujące analizę wody opadowej (system przepływowy), wody z kranu o nieopisanym składzie (woda stagnująca) i wody modelowej (demineralizowanej) o ustalonej zasadowości ($\text{pH} = 7,1$; 47 mg/L CaCO_3) w kontakcie z materiałem polimocznikowym. Autorzy skupili się na określeniu potencjału uwalniania z powłok polimocznikowych lotnych związków organicznych (LZO, łącznie 63 związków), metylenodianiliny (MDA) i difenylometanodiizocyjanianu (MDI). Ustalenie prawdopodobieństwa uwalniania z żywic polimocznikowych do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi MDI i MDA jest niezwykle istotne, ponieważ związki te charakteryzują się wysoką toksycznością oraz szkodliwym wpływem na organizmy żywe, a właśnie te substraty są jednymi z najczęściej wykorzystywanych w syntezie polimoczników [303]. We wszystkich analizowanych wodach, stężenia MDI i MDA były niższe od granicy oznaczalności (LOQ) zastosowanej metody analitycznej. Analogiczne wyniki uzyskano dla całkowitego stężenia lotnych związków organicznych, których obecność w przesyłanej wodzie może mieć istotny wpływ na jej zapach [302].

W badaniach Donaldson i Whelton [302] ocenie poddane zostały również ogólne parametry jakości wody, mające wpływ na stabilność biologiczną wody pitnej, wśród których wyróżnia się pH, chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO, *ang. Total Organic Carbon*), azot ogólny (*ang. Total Nitrogen*) i biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT5). Monitorowanie zawartości całkowitego węgla organicznego i jego przyswajalnych frakcji w wodzie, a także zawartości związków biogennych, zwłaszcza związków zawierających azot, odgrywa kluczową rolę w zapobieganiu wtórnemu zanieczyszczeniu mikrobiologicznemu wody [302]. W przypadku spływającej wody deszczowej wykazano niewielki wzrost OWO ($5,7 \text{ mg/L}$) dzień po instalacji. Dla wody pitnej wartość tego parametru nie powinna przekraczać 5 mg/L , a w wodach biologicznie stabilnych (niewymagających dezynfekcji) wartość tego parametru powinna być bliska 0 mg/L [21,253,304,305]. Wartości pH wody deszczowej podczas testów wahały się od 6 do 9. Podobne wyniki uzyskano dla stagnującej wody wodociągowej, jednak w tym przypadku odnotowano już podwyższone stężenie TN, co wiązano z uwalnianiem z powłoki polimocznikowej związków zawierających azot. W przypadku wyników uzyskanych w terenie dla wody płynącej, przyjmuje się błąd wynikający z dużego rozcieńczenia próbek w warunkach ciągłego przepływu wody. Więcej informacji dostarczyły badania laboratoryjne, dotyczące wtórnego zanieczyszczenia wody w kontakcie z okładziną

polimocznikową, przeprowadzone na wodzie o wysokiej czystości (po korekcie alkaliczności). Ich wyniki pokazują, że zaledwie kilkudniowy kontakt z wodą spowodował wzrost poszczególnych parametrów: OWO do $19,9 \pm 0,3$ mg/L, TN do $2,8 \pm 0,3$ mg/L, BZT5 do $9,2 \pm 0,5$ mg/L, natomiast ChZT wzrosło do $98,3 \pm 7,6$ mg/L. Wartość pH wody została również obniżona o ponad jednostkę, podczas gdy pierwotna zasadowość została zachowana. Analizy przeprowadzone po wydłużonym czasie kontaktu powłoki z wodą modelową wykazały, że wartości parametrów spadły, jednak nadal pozostawały podwyższone [302]. Zmiany w jakości wody zaobserwowane przez Donaldsona i Wheltona [302] sugerują, że powłoki wykonane z materiałów polimocznikowych mogą przyczyniać się do zmniejszenia stabilności biologicznej wody, co z kolei może skutkować zmianą jej parametrów fizykochemicznych, takich jak smak i zapach. Ponadto specyficzny skład chemiczny powłok polimocznikowych sprzyja rozwojowi kolonii bakteryjnych, ponieważ podczas procesów degradacji są uwalniane do środowiska wodnego pierwiastki biogenne, takie jak azot i węgiel [306]. Zagadnienie powstawania i różnorodności biofilmów bakteryjnych w sieciach dystrybucji wody pitnej było przedmiotem wielu badań [39,307], nie tylko ze względu na potencjalny negatywny wpływ na końcową jakość i bezpieczeństwo mikrobiologiczne wody, ale także na zdolność mikroorganizmów do przyspieszania degradacji materiału rur lub powodowania korozji biologicznej, co może prowadzić do awarii systemów dystrybucji wody pitnej, zwiększając ich koszty eksploatacyjne.

6. Monitoring procesów zachodzących w sieciach wodociągowych

Analiza przebiegu złożonych procesów zachodzących wewnątrz rozległych układów, jakimi są sieci wodociągowe, stanowi duże wyzwanie badawcze. Wynika to zarówno z ograniczonego dostępu do badanego środowiska, jak również z panujących w nim zmiennych warunków, obejmujących wahania składu przesyłanej wody i stężenia pozostałego środka dezynfekcyjnego, zmiany prędkości przepływu i ciśnienia wody w cyklach dobowych, mieszanie się wód różnego pochodzenia oraz złożona struktura materiałowa sieci. Wszystkie te zmienne powodują, że uchwycenie i ustalenie przyczyn występowania zachodzących zjawisk jest bardzo trudne, a precyzyjne określenie miejsca/źródła zanieczyszczenia jest często niemożliwe.

6.1. Modele badawcze

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem, ułatwiającym analizę przebiegu i tempa procesów fizykochemicznych oraz biologicznych zachodzących wewnątrz sieci wodociągowych oraz określenie ich wpływu na końcową jakość wody pitnej, jest praca na odpowiednio zaprojektowanych układach modelowych. Wyróżnia się kilka typów modeli, które różnią

się między sobą stopniem odwzorowania rzeczywistych warunków panujących w sieci wodociągowej. Najczęściej wykorzystywane układy badawcze to modele:

- **laboratoryjne** – najczęściej są to reaktory statyczne lub niewielkie układy z recyrkulacją wody w obiegu zamkniętym. Ich działanie ukierunkowane jest na analizę wpływu pojedynczych czynników na jakość wody i zachowanie materiałów konstrukcyjnych, a badania są prowadzone w warunkach kontrolowanych. W modelach laboratoryjnych najczęściej wykorzystywana jest woda wysokiej czystości lub woda preparowana o znanym składzie chemicznym. W przypadku badań materiałowych często stosuje się warunki przyspieszonego starzenia;
- **półtechniczne** – pozwalają na odtworzenie warunków zbliżonych do rzeczywistych warunków eksploatacyjnych panujących w sieciach rozdzielczych, co pozwala na bardziej wiarygodną ocenę wyników. Zwykle zasilane są wodą uzdatnioną. Umożliwiają prowadzenie badań obejmujących analizę wpływu różnych parametrów w długich okresach czasu;
- ***in-situ*** – zlokalizowane bezpośrednio w obrębie istniejącej sieci wodociągowej, co pozwala na analizę procesów zachodzących w naturalnym środowisku dystrybucji wody.

Większość opisanych w literaturze badań dotyczących wpływu stosowania rurociągów z tworzyw sztucznych na jakość wody dostarczane konsumentom prowadzono wyłącznie w skali laboratoryjnej, co ogranicza zarówno możliwość odwzorowania zjawisk zachodzących w sieciach dystrybucji wody pitnej, jak i prawidłowe wnioskowanie. Modele te charakteryzuje ograniczona reprezentatywność próbek, a także trudności w odwzorowaniu zmiennych hydraulicznych oraz symulacji zmian długoterminowych, wpływających na jakość wody oraz stan infrastruktury wodociągowej. Z kolei, liczba dostępnych badań prowadzonych z wykorzystaniem modeli w skali półtechnicznej zasilanych wodą sieciową lub modeli umieszczonych bezpośrednio w obrębie sieci wodociągowej jest niestety bardzo ograniczona. Tego typu układy badawcze wnoszą największą wartość poznawczą, ponieważ uwzględniają warunki rzeczywiste panujące w systemach dystrybucji wody pitnej, obejmujące okresowe lub nawet dobowe zmiany poszczególnych parametrów, a także dostarczają informacji o przebiegu i tempie degradacji materiałów budujących sieci wodociągowe.

6.2. Analityka

Analiza próbek wodnych i materiałowych pobieranych z pracujących sieci dystrybucyjnych nie jest prostym zadaniem. W przypadku zanieczyszczeń izolowanych z wody wodociągowej istnieje wysokie ryzyko błędu w oznaczeniach ilościowych analitów, wynikające z bardzo dużych rozcieńczeń oraz zmian w składzie roztworu wodnego, powodowanych różnym czasem przebywania wody w rurach oraz rodzajem i stanem technicznym przewodów, przez które woda płynie do wybranego punktu pomiarowego. Z kolei, stan rur oraz ich struktura materiałowa ma ogromny wpływ na rezultaty uzyskiwane podczas analizy jakościowej i ilościowej stałych zanieczyszczeń wody, w tym mikroplastiku.

Przeprowadzenie analiz mających na celu oznaczenie w wodzie sieciowej domieszek stanowiących jej wtórne zanieczyszczenie, spowodowane kontaktem ze starzejącymi rurami z tworzyw sztucznych wymaga odpowiedniego przygotowania prób przy wykorzystaniu technik ekstrakcyjnych, głównie ekstrakcji do fazy stałej (SPE, ang. *Solid Phase Extraction*) oraz mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME, ang. *Solid Phase Microextraction*). Ekstrakty zawierające wyizolowane i zateżone anality poddawane są dalszym analizom (jakościowym i ilościowym) z wykorzystaniem zaawansowanych technik chromatograficznych, wśród których wyróżniamy przede wszystkim chromatografię cieczową (LC) z detekcją MS, HRMS, UV czy MS/MS [79,118,308,309] oraz chromatografię gazową z detektorem FID, czy znacznie częściej – z detekcją MS [79,109,116,309]. Do analizy związków o potencjalnym wpływie na zapach wody, czyli lotnych związków organicznych, zastosowanie znajduje kompleksowa dwuwymiarowa chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem mas (GCxGC-MS) [104]. Technika ta charakteryzuje się wysoką czułością, jest specyficzna oraz pozwala na analizę szerokiej gamy związków w złożonych matrycach.

Analiza dynamiki procesów degradacji i starzenia materiałów w warunkach eksploatacyjnych wymaga obserwacji procesów zachodzących głównie na wewnętrznej powierzchni rur. Trudności z przeprowadzeniem tego typu badań pojawiają się już na etapie poboru prób, bowiem ich pozyskanie wymaga wycięcia fragmentu pracującego rurociągu. Po uzyskaniu materiałów badawczych konieczne jest ich odpowiednie przygotowanie. Najczęściej wewnętrzne powierzchnie rur pokryte są osadami organicznymi i/lub nieorganicznymi o różnej grubości, które należy usunąć przed wykonaniem zaplanowanych analiz. Zmiany na powierzchni rur oraz w głębszych warstwach tworzyw są trudne do obserwowania w skali makroskopowej i wymagają stosowania wyspecjalizowanych technik analitycznych. Starzenie materiałów polimerowych stanowi złożony proces fizykochemiczny, obejmujący szereg etapów, prowadzących do zniszczenia łańcucha polimerowego. Każda z tych faz wiąże się z określonymi

zmianami strukturalnymi i chemicznymi, które w znaczący sposób wpływają na właściwości użytkowe tworzywa. Różnorodność tych zmian, wymusza konieczność stosowania kompleksowych metod diagnostycznych, umożliwiających identyfikację kluczowych markerów degradacji oraz ocenę stopnia zaawansowania procesu starzenia. Etap indukcji starzenia, w którym dochodzi do formowania wolnych rodników oraz grup funkcyjnych, będących produktami reakcji degradacyjnych, można analizować za pomocą spektroskopii rezonansu spinowego elektronów (ESR). W celu monitorowania zmian struktury chemicznej materiałów w czasie, wykorzystuje się szereg technik spektroskopowych, w tym spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopię Ramana oraz UV-Vis, jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) oraz spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Uzupełnieniem są techniki dyfrakcyjne, takie jak dyfrakcja rentgenowska (XRD), umożliwiająca ocenę zmian struktury krystalicznej i stopnia uporządkowania materiałów polimerowych w wyniku degradacji. Wraz z postępującym starzeniem, zmiany w mikrostrukturze polimerów prowadzą do pogorszenia ich właściwości użytkowych. Ocena tych zjawisk możliwa jest dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod mikroskopowych, takich jak mikroskopia optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) czy mikroskopia sił atomowych (AFM). Techniki te umożliwiają szczegółową analizę morfologii oraz topografii powierzchni. Uzupełnieniem stosowanych metod są techniki analizy termicznej, które pozwalają na szybką ocenę tempa starzenia materiałów i oszacowanie ich cyklu życia. Wśród nich wyróżnia się analizę termogravimetryczną (TGA), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz różnicową analizę termiczną (DTA). Techniki te pozwalają na analizę zmian strukturalnych i morfologicznych, zachodzących w starzejących się materiałach polimerowych. Współcześnie rośnie zainteresowanie relacją pomiędzy strukturą a właściwościami fizykochemicznymi tworzyw sztucznych w kontekście ich długoterminowej trwałości, co z kolei przekłada się na potrzebę rozwoju zintegrowanych metod prognostycznych, pozwalających na estymację okresu eksploatacyjnego materiałów [310].

Degradacja powierzchni rur z tworzyw sztucznych sprzyja uwalnianiu cząstek stałych, tj. mikroplastiku do wody. Analiza ilościowa i jakościowa MP wymaga zastosowania wyspecjalizowanych technik analitycznych, analogicznych jak w badaniu starzenia materiałów, jednak realizowanych w skali mikroskopowej. Wyróżnia się wśród nich skaningową mikroskopię elektronową wraz z detektorem EDS (SEM-EDS) [95,167,293], spektroskopię optyczną IR [93,94,150,185,293] oraz μ Ramana [95,166,167,174]. Techniki te zostały wskazane w Decyzji Delegowanej (UE) 2024/1441 jako rekomendowane metody badania obecności MP w wodzie pitnej [65].

II. Cel pracy i hipotezy badawcze

Celem niniejszej rozprawy była kompleksowa analiza przebiegu procesów degradacyjnych zachodzących w tworzywach sztucznych stosowanych do budowy i regeneracji sieci wodociągowych (PE, PVC, żywice polimocznikowe) oraz ustalenie ich wpływu na końcową jakość oraz bezpieczeństwo chemiczne i mikrobiologiczne wody pitnej w sieciach rozdzielczych wykonanych z materiałów termoplastycznych.

Realizacja celu naukowego pracy obejmowała udowodnienie pięciu głównych hipotez badawczych:

1. W warunkach eksploatacyjnych następują istotne i niekorzystne zmiany w strukturze tworzyw sztucznych stosowanych do budowy sieci wodociągowych, a tempo degradacji tych materiałów jest szybsze niż pierwotnie zakładano.

2. W wyniku procesów degradacyjnych zachodzących na powierzchni i w głębszych warstwach materiałów termoplastycznych następuje wzrost ich porowatości, łuszczenie powierzchni i uwalnianie cząstek MP/NP do wody pitnej.

3. Podczas kontaktu powierzchni rur wykonanych z tworzyw sztucznych z przesyłaną wodą dochodzi do uwalniania z materiałów polimerowych licznych związków organicznych i nieorganicznych (m.in. domieszek, dodatków) stanowiących wtórne zanieczyszczenie wody pitnej.

4. Procesy degradacyjne zachodzące w tworzywach sztucznych budujących sieci wodociągowe obniżają stabilność mikrobiologiczną wody pitnej i sprzyjają rozwojowi błon biologicznych na wewnętrznych ścianach rur.

5. Procesy związane ze starzeniem rur PE, PVC oraz regeneracyjnych powłok polimocznikowych wpływają na obniżenie jakości chemicznej i stabilności mikrobiologicznej wody pitnej.

III. Część eksperymentalna

1. Odczynniki i aparatura

1.1. Odczynniki

Lp.	Nazwa odczynnika	Stopień czystości	Firma
1.	Metanol	cz.d.a. do HPLC (99,99%)	Sigma Aldrich
2.	Woda wysokiej czystości	Przewodność $\leq 0,54 \mu\text{S/ml}$	Millipore
3.	HNO_3 65%	Suprapure	MERCK
4.	Podchloryn sodu	cz. (15%)	-
5.	Tlenek chloru (IV)	cz. (2 g/L)	-
6.	HCl	cz.d.a.	POCH Gliwice
7.	Nadtlenek wodoru 30%	cz.d.a.	P.P.H „STANLAB” Sp. J.
8.	Azot	99,999%	Linde

1.2. Wypełnienia i włókna stosowane do ekstrakcji analitów

	Oasis™HLB	Włókno Karboksen/Polidimetylosiloksan (CAR/PDMS)
Producent	Waters	Supelco
Wielkość porów	73-89 Å	-
Masa sorbentu	60 mg	-
Długość włókna	-	1 cm
Średnica igły	-	75 μm
Charakter chemiczny sorbentu	hydrofilowy	-
Zastosowanie	SPE	SPME

1.3. Materiały filtracyjne

	602H	GF/F
Producent	Alfachem	Whatman
Wielkość porów	< 2 μm	0,7 μm
Materiał	celuloza (twarda)	włókno szklane
Średnica	46 mm	46 mm

1.4. Aparatura badawcza

Lp.	Nazwa aparatury	Firma
1.	Aparat Visiprep™ z przystawką suszącą	Supleco
2.	Pompa próżniowa	KNF Laboport®
3.	GCxGC/ToF-MS, model Pegasus IV	LECO
4.	VL MSD 5975C	Agilent Technologies
5.	GC System 7890A	Agilent Technologies
6.	Skaningowy mikroskop elektronowy - Quanta FEG 250	FEI
7.	Mikroskop z przystawką EDS Octane SDD	EDAX
8.	HPLC-ICP(iCRC)MS	Analytik Jena
9.	ATR-FTIR	Spectro-lab
10.	Goniometr	Krüß KSA 100E
11.	Cytometr przepływowy FlowSight	Luminex, USA
12.	Mieszadła magnetyczne z grzaniem MR Hei-Standard	Heidolph
13.	i-Raman® Plus z mikroskopem wideo	BWTEK/Metrohm
14.	Szafa termostatyczna	POL-EKO-APARATURA
15.	Piepety automatyczne	Labmate
16.	Szkło laboratoryjne	-

1.5. Oprogramowanie

Lp.	Nazwa	Firma/wydawca
1.	BWSpec	BWTEK/Metrohm
2.	Spectragryph	The Spectroscopy Ninja/Dr. Friedrich Menges
3.	OMNIC™ Series	Thermo Scientific™
4.	LECOChromaTOF	LECO

2. Testowane przewody wodociągowe

2.1. Przewody z poli(chlorku winylu) (PVC)

Materiał	uPVC
Typ	Ciśnieniowa
Średnica nominalna	40 mm
Grubość ścianki	2,4 mm
Ciśnienie nominalne (20 °C, trwałość minimalna 50 lat)	10 bar
Kolor	Szary

2.2. Przewody wodociągowe z polietylenu (PE)

Materiał	HDPE100-RC
Typ	Dwuwarstwowa
Średnica nominalna	63 mm
Grubość ścianki	3,8 mm
Ciśnienie nominalne (20 °C, trwałość minimalna 50 lat)	10 bar
Stosunek zewnętrznej średnicy rury do jej grubości ścianki (SDR)	17
Kolor	Niebieski (z białym paskiem)

Materiał	HD-PE
Gęstość	950 kg/m ³
Średnica zewnętrzna	160 mm
Grubość ścianki	10 mm
Moduł elastyczności	1100 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie na granicy plastyczności	25 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu	> 600%
Czas indukcji utleniania OIT (200°C)	> 20min
Odporność na powolną propagację pęknięć (9,2 bar, 80°C)	> 1000 h
Twardość (skala Shore D)	> 65

2.3. Żywice polimocznikowe

Badania na układzie modelowym w skali półtechnicznej prowadzono z wykorzystaniem rur HDPE, których wewnętrzna powierzchnia została pokryta powłoką polimocznikową. Proces wytwarzania testowanych powłok polimocznikowych prowadzono *in situ* w miejscu nanoszenia. Powłoka polimocznikowa otrzymywana jest w generatorach w wyniku zmieszania substratu 1 z substratem 2 w stosunku wagowym 100:106, w temperaturze 35 – 70 °C. Skład obu zastosowanych substratów przedstawiono w Tabeli 7. Żywica polimocznikowa zawiera również substancje dodatkowe, których zadaniem jest poprawa właściwości mechanicznych i odporności chemicznej powłoki, jednak rodzaj tych dodatków nie został ujawniony przez producenta.

Testowano dwie powłoki oznaczone jako PMS i PMN o identycznym składzie chemicznym, które różniły się sposobem mieszania komponentów i natrysku. W przypadku powłoki polimocznikowej oznaczonej jako PMN wydłużono i obniżono intensywność mieszania składników, a do natrysku użyto dysz o mniejszej przepustowości, co miało zapobiec powstawaniu uwieczonych pęcherzyków gazu we wnętrzu i przy powierzchni żywicy.

Tabela 7. Skład chemiczny żywic polimocznikowych (PMS oraz PMN)

	SUBSTRAT 1	SUBSTRAT 2
Skład	polieteramina [CAS: 9046-10-0], 6-Metyl-2,4 -bis(metyltio)fenyleno-1,3-diamina [CAS: 106264-79-3], glicerol poli(oksypropylen)triamina [CAS: 64852-22-8], <i>N, N'</i> -dialkylaminodifenylometan [CAS: 5285-60-9]	metyleno difenyl diizocjanian [CAS: 26447-40-5], oligomery diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenylo diizocyjanianu [CAS: 25686-28-6]
Stan skupienia	Ciecz	Ciecz
Kolor	Niebieski	Brązowy ciemny
Zapach	Charakterystyczny	Charakterystyczny
Gęstość (25 °C)	1,20 – 1,26 g/cm ³	1,28 – 1,32 g/cm ³
LD₅₀	1,326 mg/kg	-

3. Techniki analityczne

3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Zdjęcia mikroskopowe powierzchni badanych materiałów oraz cząstek mikroplastiku wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta FEG 250 (FEI) w warunkach niskiej próżni przy ciśnieniu 70 Pa. Obrazowanie próbek wykonywane było przy napięciu przyspieszającym wiązki 30 kV. Wszystkie analizy wykonane były bez napyłania próbek.

3.2. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS)

Widma i mapy umożliwiające ocenę składu pierwiastkowego analizowanych cząstek stałych wykonano przy wykorzystaniu detektora EDS Octane SDD (EDAX). Akwizycja widm EDS wykonywana było przy napięciu przyspieszającym wiązki 30 kV.

3.3. Dwuwymiarowa chromatografia gazowa ze spektrometrią mas z wykorzystaniem pomiaru czasu przelotu (GCxGC/ToF-MS)

Identyfikację związków wyizolowanych z analizowanych wód przeprowadzono przy użyciu dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GCxGC/ToF-MS), na aparacie Pegasus IV firmy LECO. Chromatograf wyposażony był w dwie kolumny: SLB®-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) oraz SUPELCOWAX 10 (1 m x 0,2 mm x 0,2 µm). Dla pierwszej kolumny program temperaturowy rozpoczynał się od przetrzymania przez 1 min. w 40 °C, następnie wzrost temperatury wynosił 6 °C/min do 200 °C, kolejny przyrost temperatury wynosił 25 °C/min do 235 °C i w tej temperaturze próbkę przetrzymywano przez 5 min. Dla drugiej kolumny program temperaturowy rozpoczynał

się od przetrzymywania próbki przez 1 min w 65 °C. Później wzrost temperatury wynosił 6 °C/min do 215 °C, a kolejny przyrost to 25 °C/min do 250 °C. Czas przetrzymywania próbki w tej temperaturze wynosił również 5 min. Jako gaz nośny zastosowano hel o przepływie 0,8 ml/min. Nastrzyk o objętości 1 µl prowadzono w trybie bez podziału strumienia (splitless) przez 60 sekund w temperaturze 220 °C (temperatura portu nastrzykowego). Czas modulacji wynosił 4 sekundy. Temperatura źródła jonów wynosiła 220 °C, a temperatura linii transferowej 260 °C. Zakres mas dla którego zbierano widma to 33 – 450 m/z przy szybkości skanowania 150 skan/sekunde. Do identyfikacji związków wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST 98. Obróbkę danych wykonano za pomocą oprogramowania LECOChromaTOF.

3.4. Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)

Proces ekstrakcji do fazy stałej (SPE) prowadzono przy użyciu dwunastomiejscowego aparatu Visiprep firmy Supelco podłączonego do pompy próżniowej typu KNF Laboport® mini pump, wyposażonej w system kontroli próżni. Próbkę wód o objętości 500 ml nanoszono wprost. Ekstrakcję prowadzono z wykorzystaniem sorbentu OasisTMHLB firmy Waters.

3.5. Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME)

Do izolacji z badanych wód związków lotnych i o podwyższonej lotności wykorzystano mikroekstrakcję do fazy stałej (SPME) w trybie bezpośredniego zanurzenia włókna (DI, ang. *Direct Immersion*) oraz ekstrakcję z fazy nadpowierzchniowej (HS, ang. *Head Space*). Podczas analiz w trybie DI ekstrakcję prowadzono w temp. 50 °C przez 60 minut. Nastrzyk prowadzono w temperaturze 220 °C. Czas inkubacji w temperaturze 40°C wynosił 2 min., temp. końcowa 280 °C utrzymywano przez 2 min., czas analizy wynosił 30 minut. Ekstrakcję w układzie HS prowadzono w temp. 50 °C przez 30 minut. Nastrzyk prowadzono w temperaturze 250 °C. Czas inkubacji w temperaturze 40 °C wynosił 2 min., temp. końcowa 280 °C utrzymywano przez 2 min., czas analizy wynosił 30 minut. Jako medium ekstrakcyjne wykorzystano włókna typu CAR/PDMS.

3.6. Spektroskopia w podczerwieni z całkowitym wzmocnionym odbiciem i transformacją Fouriera (ATR-FTIR)

Zmiany degradacyjne w strukturze badanych materiałów analizowano przy użyciu spektrofotometru z transformacją Fouriera Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) wyposażonego w przystawkę tłumionego całkowitego odbicia (ATR, ang. *Attenuated Total Reflectance*) z kryształem diamentowym o rozdzielczości 4 cm⁻¹. Dla każdego pomiaru wykonano łącznie 16 skanów próbki w zakresie 400 – 4000 cm⁻¹. Przed każdą sesją pomiarów próbek

wykonano osiem skanów tła. Wyniki analizowano z wykorzystaniem oprogramowania OMNIC™ Series (Thermo Scientific™).

3.7. Analiza goniometryczna

Pomiary kąta zwilżania (CA) przeprowadzono w temperaturze pokojowej (23 °C) metodą kropelkową na goniometrze Krüss DSA 100 w trybie automatycznym. Dla każdej próbki wykonano trzy indywidualne pomiary z kroplą wody o objętości 5 µl. Wyniki zostały uśrednione w celu zmniejszenia wpływu niejednorodności powierzchni. Do analizy obrazu wykorzystano oprogramowanie Krüss DSA 4.

3.8. Spektroskopia Ramana

Widma Ramana rejestrowano na spektrometrze i-Raman® Plus (BWTek (Metrohm, Polska)) z rozdzielczością spektralną do 3,5 cm i zakresem pomiarowym 65 – 3400 cm⁻¹. Próbkę tworzyw sztucznych były wzbudzane laserami: 1) o mocy nominalnej 35 mW przy wyjściu z sondy i 42 mW przy porcie lasera dostrojonym do długości fali 532 nm i 2) o mocy nominalnej 340 mW, dostrojonym do długości fali 785 nm, stabilizowanym przy wykorzystaniu technologii CleanLaze®, co umożliwiało kontrolę mocy lasera w zakresie od 1 do 100% ze stopniowaniem co 1%. Czas zbierania danych wynosił od 4000 – 25000 ms. Wiązka lasera była skupiana na próbce za pomocą mikroskopu wideo z obiektywem o powiększeniu 20x i/lub 50x, a rozproszone promieniowanie było zbierane przez detektor CCD (matryca urządzeń sprzężonych ładunkowo o wysokiej wydajności kwantowej) chłodzony do -2 °C. Do rejestracji widm i sterowania spektrometrem wykorzystano oprogramowanie BWspec (BWTek (Metrohm, Polska)). Uzyskane widma analizowano z wykorzystaniem programu Spectragryph (The Spectroscopy Ninja/Dr. Friedrich Menges).

3.9. Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (HPLC-ICP(iCRC)MS)

Stężenie jonów metali w wodzie oznaczano metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną ze zintegrowaną komorą reakcji kolizyjnej (HPLC-ICP(iCRC)MS) firmy Analytik Jena, Niemcy (PlasmaQuant MS Q). Moc częstotliwości radiowej (RF) wynosiła 1,25 kW, natężenie przepływu nebulizatora 0,97 L/min. Natężenie przepływu plazmy wynosiło 9,0 L/min, natężenie przepływu pomocniczego 1,50 L/min, głębokość próbkowania 5,0 mm, a komora natryskowa (dwuprzepustowa typu Scott) była chłodzona do 3 °C za pomocą systemu Peltiera. Czas przebywania wynosił 20000 µs. Zintegrowana komora reakcji kolizyjnej (iCRC, ang. *Integrated Collision Reaction Cell*) usuwa zakłócające jony wieloatomowe

lub podwójnie naładowane, zanim dotrą do analizatora masy. Może pracować w trzech różnych trybach (wodór, hel lub brak gazu) podczas pojedynczej analizy. W przypadku oznaczania ołowiu ($^{206+207+208}\text{Pb}$) i baru (^{139}Ba) nie zastosowano trybu gazowego. W przypadku kadmu (^{114}Cd), cyny (^{118}Sn) i cynku (^{66}Zn) zastosowano gazowy hel (tryb celi kolizyjnej) z przepływem 80 ml/min. Do całej analizy użyto mieszaniny ^6Li , ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{193}Ir , ^{209}Bi jako wzorca wewnętrznego (5 µg/L). Sygnał mierzono w 5 powtórzeniach po 20 skanów. Granice wykrywalności (LOD) obliczono przy użyciu kryteriów 3-sigma: Cd (0,004 µg/L), Sn (0,015 µg/L), Zn (0,120 µg/L), Ba (0,091 µg/L) i Pb (0,064 µg/L). Analizę całkowitą oparto na standardach komercyjnych (Romil, Anglia). Zastosowano wysokiej czystości argon i hel (N-5.0, czystość 99,999%) (Linde, Polska).

3.10. Analiza cytometryczna

Analizy przeprowadzono za pomocą cytometru przepływowego FlowSight (Luminex, USA) z bio-obrazowaniem, wyposażonego w 3 lasery (405 nm, 488 nm oraz 625 nm), 5 kanałów fluorescencji (akwizycja w postaci wielokanałowej kamery CCD) oraz detektor światła rozproszonego lasera - SSC (*ang. Side Scatter*). Charakterystyka komórek opierała się na parametrach obrazowania w jasnym polu (BF): „Gradient RMS BF” (ostrość obrazu), „Aspect ratio BF” (kształt komórek) i „Area BF” (wielkość komórek), pochodzące z cyfrowego przetwarzania obrazu komórek w jasnym polu widzenia (kanał BF), a także intensywności sygnału SSC „Intensity SSC” (kanał SSC), intensywności zielonej fluorescencji (kanał RSG) (maksimum emisji = 520 nm) oraz intensywności czerwonej fluorescencji - jodek propidyny (PI) (kanał PI) (maksimum emisji = 617 nm). Wzbudzenie fluorochromów zapewniał laser 488 nm. Analiza cytometryczna pozwoliła na podział populacji mikroorganizmów na trzy subpopulacje: nieaktywne/martwe (NA), o pośredniej aktywności metabolicznej tzw. VBNC (*ang. Viable But Nonculturable*) oraz aktywne (A), a także ustalenie zawartości nieożywionych cząstek organicznych, w tym mikroplastiku. Klasyfikację przeprowadzono na podstawie median intensywności fluorescencji RSG, konwertowanych do skali logarytmicznej. Dane akwizycji rejestrowano wielokanałową kamerą CCD, a detekcja sygnału fluorescencji opierała się na analizie zależności między kanałami RSG i PI. Po-akwizycję przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania IDEAS (Luminex), a każdą próbkę analizowano w trzech powtórzeniach.

3.11. Indeks karbonylowy (CI, *ang. Carbonyl Index*)

Indeks karbonylowy jest wykorzystywany w ocenie stopnia degradacji tworzyw sztucznych. Parametr ten opiera się na ilościowej analizie zawartości utlenionych grup karbonylowych (C=O), generowanych w wyniku długotrwałej ekspozycji tworzywa na czynniki środowiskowe. Z uwagi na to, że procesy utleniania (zwłaszcza w warstwie powierzchniowej

materiału) stanowią dominujący mechanizm degradacji wielu tworzyw sztucznych, monitorowanie zmian wartości CI umożliwia wiarygodną i ilościową ocenę zaawansowania tych przemian. Wartości CI wyznaczano zgodnie z metodyką Almond i in. [311] z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera w trybie ATR-FTIR, przy zastosowaniu metody określania powierzchni pod pasmem (SAUB, ang. *Specific Area Under the Band*). Metoda ta opiera się na wyznaczeniu stosunku pola powierzchni pod pasmem (zintegrowanej absorpcji) pasma karbonylowego (C=O) w zakresie 1650 – 1850 cm^{-1} do absorpcji pasma odpowiadającego grupom metylowym (CH_2) w zakresie 1420 – 1500 cm^{-1} z wykorzystaniem oprogramowania Omnic [311]. Obszar pod pasmem jest obliczany za pomocą narzędzia do analizy pików. Pozwala to użytkownikowi wybrać limity linii bazowej i wprowadzić limity dla widm.

4. Modele badawcze

4.1. Modele statyczne

Do badań laboratoryjnych, w których analizowano wpływ kontaktu z wodą na potencjał uwalniania związków organicznych oraz nieorganicznych z powierzchni nowych rur wodociągowych z uPVC, w warunkach stałej temperatury oraz ograniczonego dostępu światła wykorzystano reaktory statyczne. Reaktor stanowiła rura wykonana z fabrycznie nowego uPVC o długości 0,8 m (Rozdz. 2.1, str. 82). Przed rozpoczęciem eksperymentów wewnętrzna powierzchnia reaktorów została dokładnie spłukana wodą wysokiej czystości w celu usunięcia zanieczyszczeń, w tym cząstek stałych, które potencjalnie mogłyby wpływać na wyniki badań. Następnie, reaktory zostały całkowicie zalane wodą ultraczystą (Milipore, USA) (ok. 1,2 L), a następnie szczelnie zamknięte. Eksperyment prowadzono przez okres 6 tygodni z cotygodniowym poborem próbek wody o objętości 25 ml, które poddawano analizom z wykorzystaniem GCxGC/ToF-MS oraz HPLC-ICP(iCRC)MS.

4.2. Modele przepływowe

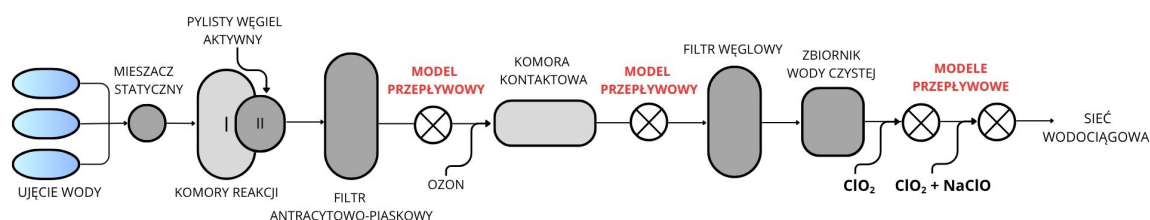
4.2.1. Przewody wodociągowe z polietylenu (układ modelowy A)

W celu określenia tempa i przebiegu starzenia rur PE oraz dynamiki narastania na ich ścianach biofilmów bakteryjnych przeprowadzono badania z wykorzystaniem 4 modeli przepływowych zlokalizowanych na stacji uzdatniania wody (SUW1) zasilanej wodą surową pochodzącą z naturalnej infiltracji brzegowej (woda podziemna). Każdy model składał się z 8 odcinków rur PE o długości 0,5 m (Rozdz. 2.2, str. 83), połączonych mufami, co ułatwiło proces pobierania próbek do analiz (Rys. 5). W modelach utrzymywano stały przepływ wody

o prędkości $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Zaplanowany cykl analiz obejmował 36 miesięcy ciągłej pracy układu badawczego. Modele zasilano wodą uzdatnianą po następujących procesach technologicznych:

- po filtracji pospiesznej ($8 - 9 \text{ mgO}_2/\text{L}$),
- po procesie ozonowania ($1,2 - 1,5 \text{ mgO}_3/\text{L}$),
- po komorach filtracyjnych i dezynfekcji tlenkiem chloru (IV) ($0,18 - 0,25 \text{ mgClO}_2/\text{L}$),
- po dezynfekcji tlenkiem chloru (IV) i podchlorynem sodu (woda uzdatniona, po multibarierze dezynfekcyjnej, zasilająca sieć wodociągową) ($0,18 - 0,25 \text{ mgClO}_2/\text{L}$ i $0,25 - 0,3 \text{ mgCl}_2/\text{L}$).

Fragmenty materiału do badań pobierano co 3 – 6 miesięcy. Wycinki po usunięciu z układu modelowego, zabezpieczano przed utratą wilgoci i natychmiast transportowano do laboratorium, gdzie następował pobór i zabezpieczenie materiału biologicznego, który badano z wykorzystaniem cytometrii przepływowej. W kolejnym etapie wycinki przygotowywano do badań chemicznych zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 5.3, str. 94 i poddawano analizie z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz spektroskopii Ramana.



Rys. 5. Ciąg technologiczny dwustopniowego uzdatniania wody po infiltracji brzegowej (SUW1)

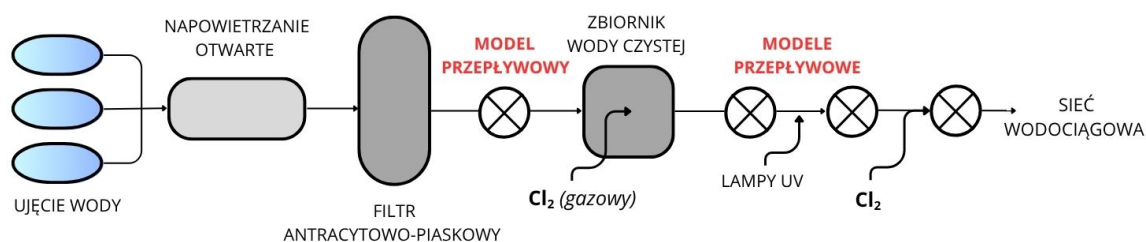
4.2.2. Przewody wodociągowe z polietylenu (układ modelowy B)

Drugi przepływowy układ modelowy, o budowie analogicznej do modelu znajdującego się na SUW1, został zbudowany na stacji uzdatniania wody B (SUW2), zasilanej wodą pochodzącą z infiltracji sztucznej, klasyfikowanej jako woda o cechach wód podziemnych (Rys. 6). W modelach utrzymywano stały przepływ wody o prędkości $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Modele badawcze zasilano wodą po następujących procesach technologicznych:

- po filtracji pospiesznej ($6 - 8 \text{ mgO}_2/\text{L}$),
- po zbiornikach wody czystej – woda dezynfekowana chlorem gazowym ($0,03 - 0,05 \text{ mgCl}_2/\text{L}$),
- po dezynfekcji za pomocą lamp UV,

- po dezynfekcji lampami UV i chlorem gazowym (woda uzdatniona, kierowana do sieci wodociągowej) ($0,35 \text{ mgCl}_2/\text{L}$).

Czas pracy modeli na SUW2 obejmował okres 33 miesięcy. Pobór wycinków z układów modelowych odbywał się w odstępach 3 – 6 miesięcy. Procedury postępowania z wycinkami pobranymi z układu modelowego B były analogiczne jak dla modelu A.



Rys. 6. Ciąg technologiczny jednostopniowego uzdatniania wody po sztucznej infiltracji (SUW2)

4.3. Dynamiczne modele przepływowe w skali półtechnicznej

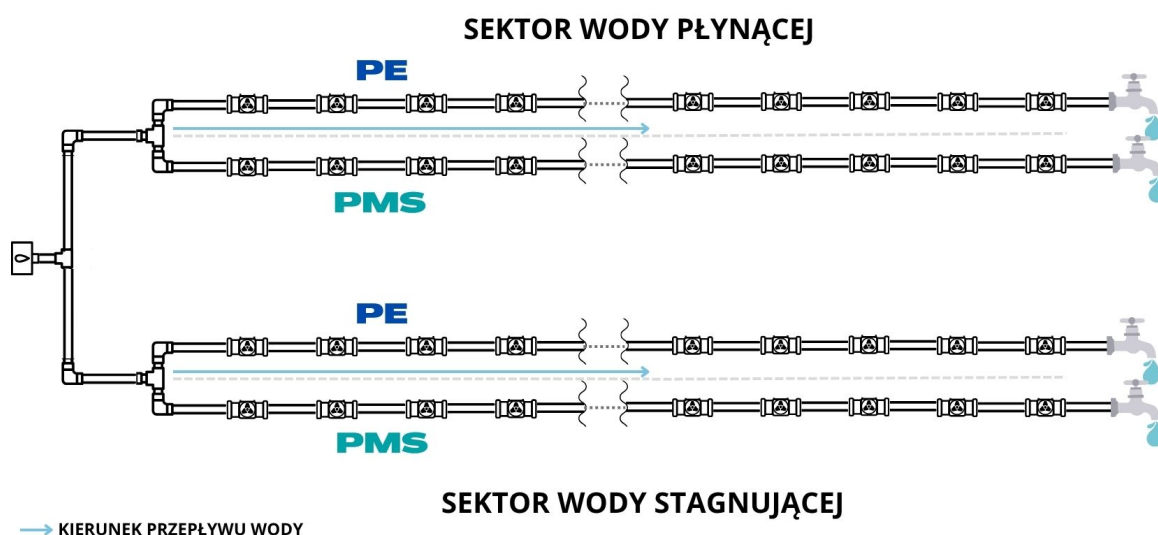
4.3.1. Powłoka polimocznikowa niemodyfikowana i PE (układ modelowy C)

Dynamikę procesów zachodzących na powierzchni żywicy polimocznikowej (PMS) pod wpływem kontaktu z wodą uzdatnioną wraz z oceną potencjału uwalniania z niej związków organicznych do wody prowadzono w zaprojektowanym do tego celu układzie badawczym umożliwiającym prowadzenie badań zarówno w warunkach stałego przepływu wody, jak również z uwzględnieniem okresów stagnacji wody (Rys. 7). Ze względu na średnicę rur wykorzystanych do budowy modelu ($d = 150 \text{ mm}$) miał on charakter półtechnicznej stacji badawczej. Model składał się z 4 równoległych ciągów rur. W dwóch ciągach testowanym materiałem było PE (materiał odniesienia, rozdz. 2.2, str. 83), natomiast pozostałe dwa wykonane były z polietylenu, którego wewnętrzne ściany zostały pokryte warstwą powłoki polimocznikowej PMS (Tabela. 7, str. 84). Układ podzielono na dwie sekcje (Rys. 7):

- sekcja przepływowa:** 20 odcinków rur, każdy o długości 30 cm, połączonych zasuwami umożliwiającymi pobór i wymianę fragmentów (1 x PE i 1 x PMS), przepływ wody na poziomie $0,3 \text{ m/s}$;
- sekcja stagnacyjna:** 20 odcinków rur, każdy o długości 30 cm, połączonych zasuwami umożliwiającymi pobór i wymianę fragmentów (1 x PE i 1 x PMS)

Układ badawczy zasilano wodą uzdatnioną pochodzącą ze zbiorników retencyjnych. Czas pracy układu modelowego obejmował okres 48 miesięcy. Analizowano zarówno fragmenty testowanych tworzyw sztucznych, jak i próbki wody.

W pierwszym etapie, bezpośrednio po zainstalowaniu i przepłukaniu wodą uzdatnioną, układ został napełniony wodą zasilającą, która stagnowała w nim przez 4 miesiące. Po tym czasie kontaktu wody z materiałami pobrano do badań próbki wody oraz odcinki rur. Następnie, po płukaniu, model napełniono świeżą porcją uzdatnionej wody i pozostawiono na okres kolejnych 30 dni. Po tym czasie pobrano do badań kolejne próbki wody i fragmenty rur, a cały układ poddano dezynfekcji. W tym celu model zalano wodą zawierającą 5 mg/L wolnego chloru i pozostawiono na 5 dni. Po tym czasie stężenie wolnego chloru spadło do 1,7 mg/L. Woda użyta do dezynfekcji została pobrana do analizy. W kolejnym kroku system został przepłukany wodą o zwiększonym, w stosunku do wody wodociągowej, stężeniu chloru (1 mg/L). W kolejnym etapie uruchomiono przepływ wody uzdatnionej. Próbkę wody i odcinki rur pobierano z obu sekcji równocześnie, zgodnie z harmonogramem. Próbkę wody utrwalano za pomocą 0,1 ml chloroformu. Pobór fragmentów skutkowało koniecznością uzupełnienia powstałego ubytku przez umieszczenie w układzie fragmentu nowej rury.

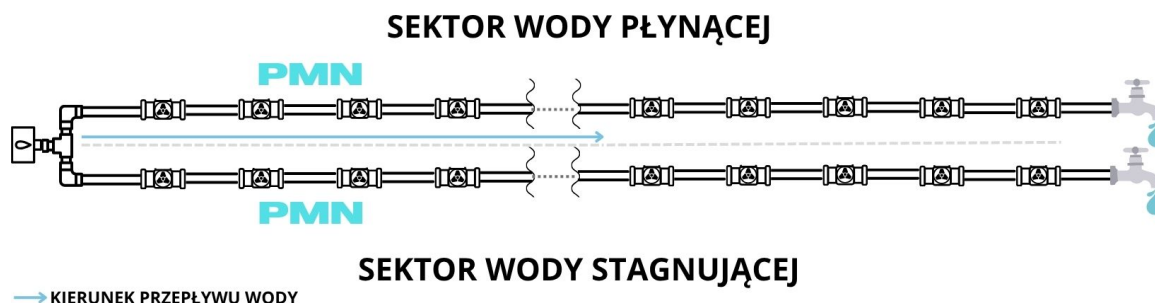


Rys. 7. Półtechniczny układ modelowy C (rury PE i rury PE z powłoką PMS) podzielony na dwa sektory (wody płynącej i stagnującej)

4.3.2. Powłoka polimocznikowa zmodyfikowana (układ modelowy D)

W celu określenia efektów wprowadzonej przez producenta optymalizacji techniki mieszania i natrysku żywicy polimocznikowej, zaprojektowano układ modelowy D zbudowany z dwóch rurociągów (sekcji przepływowej i sekcji stagnacyjnej) (Rys. 8). Powierzchnia przewodów z PE dla obu sekcji została pokryta okładziną naniesioną przy wykorzystaniu dysz o mniejszej przepustowości, co w założeniu miało wyeliminować obserwowane dla PMS defekty (nacieki, nierównomierną grubość warstwy oraz „gąbczastą” strukturę materiału). Materiał został oznaczony jako „nowy” polimocznik (PMN) (Tabela 7, str. 84). Bezpośrednio po instalacji

przeprowadzono dezynfekcję i płukanie układu (pobrano wycinki materiału oraz próbki wody), po czym nastąpiło jego uruchomienie. Cykl badań na półtechnicznym układzie badawczym z PMN obejmował okres 36 miesięcy i był analogiczny do realizowanego dla powłoki PMS.



Rys. 8. Półtechniczny układ modelowy D (rury PE z powłoką PMN) podzielony na dwa sektory (wody płynącej i stagnującej)

4.4. Wycinki sieciowe

W celu określenia stopnia zaawansowania zmian degradacyjnych w strukturze PE i PVC, wynikających z eksploatacji w warunkach rzeczywistych, do badań pobierano fragmenty rur bezpośrednio z pracującej sieci wodociągowej. Pobory wycinków realizowano podczas usuwania awarii wodociągowych. Na potrzeby prowadzonych badań, w trakcie usuwania usterek odkopywano odcinki rur znacznie dłuższe niż uszkodzony obszar (zazwyczaj o długości 2 - 4 m). Po dokładnym oczyszczeniu z pozostałości gleby, uszkodzone odcinki usuwano wraz z dużą nadwyżką, którą stanowił nieuszkodzony odcinek rury. Nadwyżka przeznaczona do badań zawsze znajdowała się przed miejscem powstania uszkodzenia, co zapewniało uzyskanie wolnych od zanieczyszczeń środowiskowych prób badawczych. Nieuszkodzone odcinki rur o długości około 0,8 – 1 m po odcięciu od rurociągu, zabezpieczano folią aluminiową i przenoszono do laboratorium. Pozyskane w ten sposób przewody wodociągowe różniły się między sobą rodzajem tworzywa, czasem eksploatacji oraz średnicą. Szczegółowe dane wycinków rzeczywistych zebrano w Tabeli 8.

Tabela 8. Charakterystyka wycinków sieciowych

Oznaczenie	Materiał	Wiek [lata]	Średnica [mm]
PE_180/4	PE	4	180
PE_180/9	PE	9	180
PE_315/6	PE100RC	6	315
PE_180/13	PE	13	180
PE_180/4	PE	4	180
PE_90/18	PE	18	90
PE_125/15	PE	15	125
PE_125/16	PE	16	125
PE_225/14	PE	14	225
PE_100/20	PE	20	100
PVC_160/29	PVC	29	160
PVC_150/30	PVC	30	150
PVC_160/27	PVC	27	160
PVC_160/31	PVC	31	160
PVC_200/36	PVC	36	200
PVC_90/26	PVC	26	90
PVC_110/29	PVC	29	110
PVC_100/45	PVC	45	100
PVC_80/41	PVC	41	80
PVC_160/29	PVC	29	160
PVC_90/28	PVC	28	90
PVC_110/16	PVC	16	110

5. Metodyka badań

5.1. Badanie wpływu środków dezynfekcyjnych na powierzchnię materiałów termoplastycznych

Badania dotyczące wpływu środków dezynfekcyjnych, powszechnie stosowanych przez producentów wody pitnej (podchloryn sodu (NaClO) oraz tlenku chloru (IV) (ClO_2)), na stan powierzchni materiałów termoplastycznych wykorzystywanych w systemach zaopatrzenia w wodę pitną (PVC, PE, PMN, PMS) przeprowadzono w butelkach typu Schott (100 ml) wewnątrz których umieszczono odpowiednio przygotowane fragmenty (wielkość ok. 2 cm x 2 cm) nowych rur wodociągowych (PE oraz PVC), a także nowych żywic polimocznikowych (PMS i PMN). Następnie butelki zapełniano wodą zawierającą środek dezynfekcyjny o stężeniu – 5 mg/L, 25 mg/L i 90 mg/L. Szczelnie zakręcone butelki z zawartością przechowywano w szafie termostatycznej w temperaturze 15 °C. Fragmenty tworzyw sztucznych wyjmowano z roztworów po określonym czasie kontaktu, wynoszącym 24 h, 48 h i 96 h, następnie przemywano je wodą

wysokiej czystości (Milipore, USA) w celu usunięcia pozostałości roztworu dezynfektanta. W kolejnym etapie odtłuszczano metanolem i suszono w temperaturze pokojowej. Analizę dynamiki zmian zachodzących na powierzchni fragmentów tworzyw sztucznych przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz spektroskopii Ramana.

5.2. Badanie wpływu temperatury wody na materiały termoplastyczne

W warunkach laboratoryjnych analizowano również wpływ temperatury wody na tempo degradacji tworzyw sztucznych i potencjał uwalniania do wody związków organicznych. Odpowiednio przygotowane fragmenty (wielkość ok. 2 cm x 2 cm) nowych rur PE oraz PVC, a także nowych powłok polimocznikowych (PMS oraz PMN) umieszczono w zlewkach, do których wlało 1000 ml wody ultraczystej (Millipore, USA) i zamknięto od góry w celu ograniczenia procesu parowania cieczy. Warunki dynamiczne symulowano poprzez zastosowanie mieszadła magnetycznego, co pozwoliło uzyskać wirowy ruch wody. Testowano wpływ trzech różnych temperatur wody: 15 °C (reaktor umieszczony w szafie termostatycznej), 30 °C oraz 60 °C. Temperaturę w każdym z reaktorów kontrolowano za pomocą czujnika zanurzeniowego. W trakcie trwania eksperymentu utrzymywano stałą objętość wody w naczyniu – 1000 ml. Fragmenty tworzyw wyjmowano kolejno po 1 i 6 tygodniach, przemywano metanolem i suszono na powietrzu. Następnie przeprowadzono charakterystykę próbek materiału z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz spektroskopii Ramana.

Próbki wody po kontakcie z materiałami termoplastycznymi w różnych temperaturach pobrano po 6 tygodniach trwania eksperymentu i poddano procesowi ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Objętość naniesionej wody wynosiła 1000 ml. Związki zatrzymane na złożu eluowano przy użyciu metanolu (dwie porcje po 0,5 ml). Uzyskane ekstrakty poddano analizie za pomocą techniki GCxGC/ToF-MS. W przypadku fragmentów rur PVC, dodatkowo po tygodniu oraz 6 tygodniach, z układu badawczego pobrano próbki wody o objętości 15 ml, które zostały odpowiednio przygotowane, utrwalone i przeanalizowane z wykorzystaniem techniki HPLC-ICP(iCRC)MS.

5.3. Przygotowanie wycinków rur pobranych z układów badawczych i z pracującej sieci dystrybucyjnej

Rury i okładziny polimocznikowe pobrane z układów modelowych oraz rury z rzeczywistej sieci wodociągowej pocięto za pomocą specjalnego noża na fragmenty o wymiarach 2 cm x 2 cm lub 2 cm x 6 cm. Procedura cięcia została przeprowadzona w sposób całkowicie eliminujący możliwość zarysowania/uszkodzenia analizowanych powierzchni. Na wewnętrznej powierzchni

otrzymanych wycinków każdorazowo obecne były osady mineralno-organiczne, w tym biofilmy bakteryjne. Część wycinków pozostawiano w postaci nieoczyszczonej, co umożliwiło obrazowanie SEM depozytów. Pozostałe fragmenty, przeznaczone do badań mikroskopowych i spektroskopowych, dokładnie czyszczono stosując kilkuetapową procedurę z użyciem wysokiej czystości HCl (POCH Gliwice, Polska), H₂O₂ (POCH Gliwice, Polska) i MeOH (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA). W pierwszym etapie wycinki zanurzano na 15 – 30 minut w HCl (1:1 v/v) w celu rozтворzenia osadów żelazistych. Następnie próbki przemywano wodą wysokiej czystości (Millipore, USA). W kolejnym kroku przez 48 h prowadzono mineralizację biofilmów poprzez zanurzenie wycinków w zlewkach zawierających stężony nadtlenek wodoru. Oczyszczone tworzywa sztuczne ponownie zanurzano w HCl (1:1 v/v) na około 15 minut w celu rozpuszczenia pozostałości nieorganicznych uwięzionych w warstwie biofilmu i pod nią. Po kilkukrotnym przepłukaniu dejonizowaną wodą, oczyszczone i wysuszone sekcje zanurzano w metanolu w celu odtłuszczenia powierzchni. Po odparowaniu metanolu, oczyszczone z wszelkich osadów próbki zabezpieczono w szalkach Petriego.

Analogiczny proces czyszczenia został przeprowadzony na fragmentach zupełnie nowych materiałów, co pozwoliło stwierdzić, że procedura ta nie miała znaczącego wpływu na stan tworzyw i wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach.

5.4. Izolacja mikroplastiku

Cykl badań, mający na celu ilościową ocenę oraz identyfikację mikroplastików (MP) obecnych w wodzie pitnej, przeprowadzono w oparciu o analizę wód pochodzących z dwóch różnych ciągów technologicznych uzdatniania wody pitnej (SUW1 oraz SUW2), pobranych na różnych etapach łańcucha dostaw – od ujęcia po kran konsumenta oraz wód na wyjściu z półtechnicznych stacji badawczych C i D. Izolację mikroplastiku prowadzono z wykorzystaniem ciśnieniowych modułów filtracyjnych, w których zastosowano filtry z włókna szklanego o porowatości 0,7 mm (GF/F, Whatman). Aby zapobiec ich rozerwaniu, filtry z włókna szklanego umieszczano na filtrach celulozowych pełniących funkcję mechanicznego wsparcia strukturalnego (Rozdz. 1.3, str. 81). Moduły filtracyjne wyposażono w wodomierze przepływowe, co umożliwiało precyzyjną kontrolę objętości przefiltrowanej wody. W przypadku działań na układzie rzeczywistym punkty pomiarowe zlokalizowano na wyjściu z poszczególnych stacji uzdatniania oraz w wybranych punktach sieci dystrybucyjnej zasilanych wodą pochodzącą odpowiednio z SUW1 i SUW2. Punkty na sieci dystrybucji wody pitnej (SDWP) (obejmującej obszar dużej aglomeracji miejskiej charakteryzującej się złożoną strukturą materiałową) znajdowały

się w różnym oddaleniu od SUW-ów, co pozwoliło na ocenę wpływu czasu kontaktu przesyłanej wody z rurociągami na stopień jej zanieczyszczenia mikroplastikiem.

Ze względu na obecność zawiesin i cząstek koloidalnych we wszystkich filtrowanych wodach (m.in. obecność koloidów żelazistych, bakterii, biofilmu, cząstek mineralnych oraz piasku), podczas izolacji MP stosunkowo szybko dochodziło do kolmatacji filtrów. W konsekwencji objętości próbek wody poddawanych procesowi filtracji wahały się od 0,1 do 1,3 m³ (Tabela 9). Izolację MP w każdym punkcie pomiarowym powtarzano 3 – 5 razy. Po zakończeniu separacji, filtry z osadem zawierającym mikroplastik przenoszono na szalki Petriego, zabezpieczano przed wtórnym zanieczyszczeniem poprzez przykrycie drugą szalką o większej średnicy i transportowano do laboratorium.

Tabela 9. Charakterystyka badanych prób

Nazwa	Rodzaj wody	Objętość przefiltrowanej wody [m ³]
SUW1_U	Woda uzdatniona na wyjściu z SUW1	1,068 – 1,339
SUW1_S	Woda sieciowa – obszar zasilania SUW1	0,087 – 0,594
SUW2_U	Woda uzdatniona na wyjściu z SUW2	0,153 – 0,207
SUW2_S	Woda sieciowa – obszar zasilania SUW2	0,091 – 0,103
M_Z	Woda zasilająca układy modelowe	0,045 – 0,128
M_PE	Woda po układzie modelowym PE	0,125 – 0,181
M_PMS	Woda po układzie modelowym PMS	0,125 – 0,157
M_PMN	Woda po układzie modelowym PMN	0,121 – 0,130

5.5. Przygotowanie filtrów z cząstkami MP do analiz ilościowych i jakościowych

Na zastosowanych do izolacji MP filtrach z włókna szklanego, poza cząstkami tworzyw sztucznych, obecne były również inne zanieczyszczenia, które uniemożliwiały przeprowadzenie badań ilościowych i jakościowych. Na materiałach filtracyjnych, o barwach od jasnożółtej do brunatnej, widoczne były zarówno osady mineralne jak również niewielkie fragmenty galaretowatych biofilmów. W celu ich usunięcia wszystkie filtry poddano kilkuetapowej procedurze roztwarzania osadów, którą prowadzono wyłącznie w naczyniach szklanych (lejki, zestawy do sączenia, pipety, zlewki itp.). Obejmowała ona, w pierwszym etapie, rozтворzenie osadów mineralnych i częściowo biofilmów roztworem stężonego kwasu solnego (czas roztwarzania 15 – 30 min.). Następnie kwas odsączało próżniowo, a pozostałości zatrzymane na powierzchni i wewnątrz włókna szklanego odmywano wodą wysokiej czystości (Milipore, USA). W kolejnym etapie filtry delikatnie zalewano stężonym nadtlenkiem wodoru i przez 30 minut prowadzono mineralizację depozytów biologicznych. Po usunięciu H₂O₂ metodą próżniową, filtry delikatnie przemywano wodą ultraczystą (Milipore, USA), a po odsączeniu przenoszono do szalek Petriego i pozostawiano do wyschnięcia. Tak przygotowane materiały filtracyjne

poddawano dalszym analizom technikami mikroskopowymi i spektroskopowymi (SEM, EDS i spektroskopia Ramana).

5.5.1. Analiza ilościowa MP

W celu dokonania oceny stężenia mikroplastiku w badanych wodach, depozyty zatrzymane na materiałach filtracyjnych poddawano analizom z wykorzystaniem techniki SEM/EDS. Umożliwiło to uzyskanie obrazów mikroskopowych i wymiarowanie wyizolowanych cząstek MP oraz wykonanie tzw. mapowania pierwiastkowego powierzchni filtrów. SEM pozwala na uzyskanie obrazów mikroskopowych o wysokiej jakości i rozdzielczości, co czyni tą technikę przydatną do obserwacji i analizy morfologii powierzchni badanych obiektów [312]. Do oszacowania liczby cząstek na powierzchni poszczególnych filtrów, wykorzystano mapowanie EDS wyłącznie obszarów węglowych. W celu zwiększenia widoczności cząstek zarejestrowane mapy zostały powiększone (wielkość obrazu 10 cm x 8 cm), zwiększono też ich jasność i kontrast (parametry stałe dla wszystkich analizowanych obrazów). Średnica użytych filtrów wynosiła 4 cm, co daje całkowitą powierzchnię wynoszącą 12,566 cm². Powierzchnia obszaru filtra objęta pojedynczym mapowaniem to 0,025 cm². Dla każdego filtra wykonywano mapowanie 10-ciu odpowiednio rozmieszczonych obszarów o powierzchni 1,5 mm x 2 mm, na których obliczano liczbę cząstek i kwalifikowano je do frakcji o wielkościach: > 100 µm, 100 – 50 µm, 50 – 20 µm i 20 – 2 µm. Z każdego obrazu zliczano liczbę cząstek, uwzględniając ustalone kryteria ich klasyfikacji jako MP, tj. wyraźnie widoczny i ograniczony krawędziami kształt cząstki. Natomiast nie brano pod uwagę cząstek o kształcie rozmytym i nierównomiernej pigmentacji. Ilość zliczonych drobin mnożono razy ilość map uzyskanych dla jednego filtra (754 map/filtr). Dla uzyskanych wartości wyznaczano przedziały oraz wartości średnie wraz z ich odchyleniem standardowym, a wyniki podano jako liczbę cząstek MP/L. Wyniki uzyskane dla prób jednostkowych, pobieranych w poszczególnych punktach poboru, uśredniano.

5.5.2. Identyfikacja mikroplastiku

Technika skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w połączeniu z detekcją dyspersji energii (EDS) jest narzędziem wykorzystywanym w badaniach materiałowych, ponieważ umożliwia przeprowadzanie analiz jakościowych i półilościowych. Zastosowanie detektora EDS umożliwia analizę składu pierwiastkowego materiału, dla próbek o liczbie atomowej (Z) wyższej niż liczba atomowa berylu (Z = 4). Zastosowanie techniki EDS pozwala na wstępną analizę tworzyw sztucznych, których skład charakteryzuje się wysoką zawartością węgla, umożliwiając monitorowanie i charakteryzowanie drobin polimerowych. Wang i in. [313] wskazują na skuteczność identyfikacji za pomocą SEM-EDS tworzyw sztucznych, takich jak poli(chlorek

winyłu) (PVC), i podkreślają przydatność tej metody w zakresie odróżniania materiałów mineralnych od polimerów, które często dają fałszywie dodatnie wyniki przy użyciu mikroskopii optycznej. Wstępna identyfikacja typu polimeru za pomocą detektora EDS jest przeprowadzana na podstawie uzyskanych wyników składu materiału, które można porównać ze składem pierwiastkowym określonych polimerów.

Do pełnej identyfikacji i dokładnego ustalenia pochodzenia materiałowego cząstek MP osadzonych na materiałach filtracyjnych wykorzystano spektroskop Ramana wyposażony w mikroskop optyczny (stosowano obiektywy o powiększeniach 20x oraz 50x), dzięki czemu zastosowana technika umożliwiła identyfikację cząstek o rozmiarach odpowiednio $> 20 \mu\text{m}$ i $> 5 \mu\text{m}$. W celu uzyskania widm o odpowiedniej jakości i wyeliminowania problemu maskowania sygnału Ramana ze względu m.in. na wpływ fluorescencji tła, podczas analiz stosowano lasery o dwóch różnych długościach fali: 532 nm oraz 785 nm.

5.5.3. Wskaźnik obciążenia zanieczyszczeniem oraz oceny ryzyka związanego z polimerami i zanieczyszczeniami

Wskaźnik ładunku zanieczyszczeń MP (PLI) odnosi się do danych dotyczących liczebności MP w badanych punktach poboru i został obliczony zgodnie z PLI zaproponowanym przez Tomlinsona i in. [314] w celu oceny poziomu zanieczyszczenia w systemach wodnych. *PLI* obliczono wykorzystując następujące zależności:

$$PLI_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (1)$$

C_i – liczebność mikroplastiku w punkcie poboru

C_0 – najniższa liczebność MP oznaczona w przeprowadzonych badaniach

$$PLI = \sqrt[n]{PLI_i \times PLI_j \times \dots \times PLI_n} \quad (2)$$

n – ilość analizowanych punktów poboru.

Ryzyko związane z polimerami (H) zostało ocenione z wykorzystaniem oceny zagrożenia opracowanej przez Lithner i in. [315], która wykorzystuje współczynnik toksyczności chemicznej zidentyfikowanych polimerów (S_n). Oceny dokonano przy użyciu następujących równań [316]:

$$H_i = Sn_i \times Pn_i \quad (3)$$

H_i – wskaźnik ryzyka wywołanego przez konkretny polimer

Sn_i – współczynnik toksyczności polimeru

Pn_i – proporcja indywidualnego polimeru względem wszystkich oznaczonych w badaniu

$$H = \sqrt[n]{H_i \times H_j \times \dots \times H_n} \quad (4)$$

PRI_i to wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia MP w punkcie poboru „i”, a PRI to ryzyko zanieczyszczenia MP dla SUW i obszaru zasilania SUW, które jest n-tym pierwiastkiem z pomnożonych razem całkowitych wyników ryzyka zanieczyszczenia. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem następujących zależności:

$$PRI_i = H_i \times PLI_i \quad (5)$$

PRI_i – wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia

$$PRI = \sqrt[n]{PRI_i \times PRI_j \times \dots \times PRI_n} \quad (6)$$

5.6. Badania migracji związków organicznych i nieorganicznych z tworzyw sztucznych

5.6.1. Migracja związków organicznych

W ramach zaprojektowanego cyklu badawczego przeprowadzono cykl analiz umożliwiających określenie potencjału uwalniania do wody związków organicznych z testowanych tworzyw sztucznych (PE, PVC, PMS i PMN). Badano skład wód płynących oraz stagnujących pobranych z układów modelowych C i D oraz wody z modeli statycznych. W celu identyfikacji domieszek wody, których źródłem mogą być tworzywa sztuczne, prowadzono procesy ich ekstrakcji i zatężania technikami SPE i SPME. Uzyskane ekstrakty analizowano z wykorzystaniem GCxGC/ToF-MS zgodnie z metodyką opisaną w rozdz. 3.3, str. 84.

5.6.1.1. Ocena wpływu migracji lotnych związków organicznych z badanych tworzyw sztucznych na zapach wody pitnej

W ramach przeprowadzonych badań w wodach po kontakcie z rurami wykonanymi z PE, PVC, PMS i PMN zidentyfikowano szereg lotnych związków organicznych o charakterystycznych zapachach, które ze względu na powtarzalną obecność wytypowano jako tzw. markery zapachu. Analizę wyselekcjonowanych związków przeprowadzono za pomocą dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GCxGC/ToF-MS), według procedury opisanej w rozdz. 3.3, str. 84. Zawartość poszczególnych analitów w badanych próbkach porównywano na podstawie analizy pola powierzchni pików chromatograficznych, odpowiadających zidentyfikowanym markerom zapachowym. Otrzymane wartości porównano z analogicznymi danymi uzyskanymi dla próbki referencyjnej (wody wodociągowej), co umożliwiło względną ocenę intensywności zapachowej poszczególnych związków. Uzyskane dane wykorzystano do przygotowania wykresów prezentujących profile zapachowe wód po kontakcie z poszczególnymi materiałami. Na ich podstawie opracowano tzw. mapy zapachu, które umożliwiają wizualizację i porównanie profili zapachowych badanych próbek wody. Mapy te stanowiły narzędzie wspomagające interpretację wpływu analizowanych tworzyw sztucznych na jakość sensoryczną wody.

5.6.2. Migracja związków nieorganicznych z PVC

Poli(chlorek winylu) (PVC) wykorzystywany w produkcji elementów instalacji wodociągowych, w tym rur do przesyłu wody pitnej, jest materiałem wymagającym stosowania dodatków stabilizujących, mających na celu poprawę jego właściwości fizykochemicznych i odporności na degradację. Wśród stosowanych stabilizatorów termicznych często wykorzystywane są związki zawierające metale ciężkie, takie jak ołów (Pb), cyna (Sn), kadm (Cd), cynk (Zn) oraz bar (Ba). W określonych warunkach środowiskowych, metale te mogą migrować z materiału rury do wody, potencjalnie wpływając na jej jakość chemiczną i bezpieczeństwo sanitarne.

W celu ilościowej i jakościowej oceny migracji jonów metali z rur PVC przeprowadzono eksperymenty laboratoryjne w dwóch niezależnych wariantach badawczych. Pierwszy z nich obejmował ocenę uwalniania jonów metali w warunkach statycznych, symulujących stagnację wody w instalacjach wodociągowych w temperaturze pokojowej. Modele statyczne zostały wypełnione wodą ultraczystą (Milipore, USA), a zaplanowany cykl badań obejmował okres sześciu tygodni, natomiast próbki wody o objętości 15 ml pobierano co 7 dni.

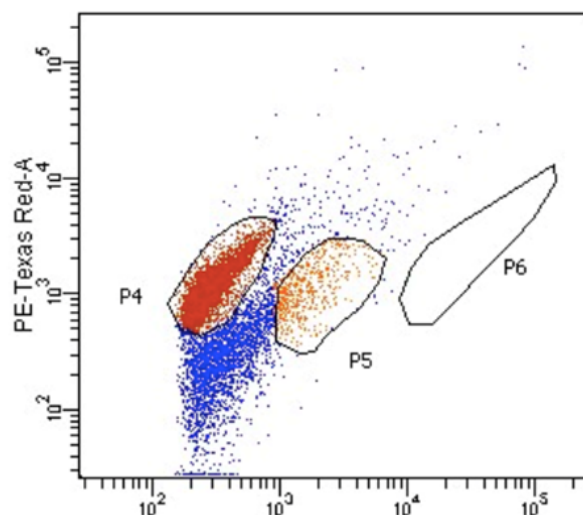
Drugi wariant eksperymentu miał na celu zbadanie wpływu temperatury wody na intensywność i charakter migracji metali z rur PVC. Badania prowadzono w trzech

temperaturach: 15 °C, 30 °C oraz 60 °C, według procedury opisanej w rozdz. 5.2, str. 94. Próbkę wody (również o objętości 15 ml) pobierano po upływie 1 tygodnia oraz po zakończeniu 6-tygodniowego okresu ekspozycji. Wszystkie próbki po pobraniu utrwalano poprzez dodanie jednej kropli stężonego kwasu azotowego (HNO_3), co pozwalało uzyskać pH roztworu na poziomie około 2, minimalizując ryzyko adsorpcji metali na ściankach i zapewniając stabilność analitów do etapu analizy. Próbkę przechowywano w warunkach chłodniczych (4 °C), do momentu przeprowadzenia analizy ilościowej metodą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 3.9, str. 86.

5.7. Mikroplastik w błonach biologicznych

Do określenia potencjału biofilmów do akumulacji cząstek mikroplastiku wykorzystano cytometrię przepływową, standardowo wykorzystywaną do oceny aktywności metabolicznej mikroorganizmów zasiedlających błony biologiczne, rozwijające się na wewnętrznych powierzchniach rur. Próbkę galaretowatych osadów, pokrywających wewnętrzne ściany rur, pobrano z instalacji modelowych oraz z rzeczywistej sieci wodociągowej. Obecne na fragmentach rur osady analizowano nie później niż w ciągu 2 h od momentu ich pozyskania. Próbkę wymazywano z powierzchni z nienaruszoną błoną biologiczną, w obrębie strefy oddalonej o około 20 cm od końca rury, w celu ograniczenia wpływu uszkodzeń mechanicznych na strukturę biofilmu. Materiał biologiczny przenoszono do jałowych fiolek zawierających izotoniczny roztwór chlorku sodu (NaCl), a następnie poddawano analizie przy użyciu techniki cytometrii przepływowej [307]. Żywotność oraz aktywność metaboliczną komórek mikroorganizmów oceniano z wykorzystaniem zestawu Redox Sensor™ Green Vitality Kit (Thermo Scientific, Niemcy). Zestaw ten zawiera dwa barwniki fluorescencyjne: Redox Sensor™ Green (RSG) oraz jodek propidyny (PI). Barwnik PI penetruje komórki z uszkodzoną błoną cytoplazmatyczną, barwiąc je na czerwono, co umożliwia identyfikację komórek martwych lub znajdujących się w późnych stadiach apoptozy. Z kolei RSG stanowi substrat dla komórkowych enzymów oksydo-redukcyjnych i jest wskaźnikiem potencjału oksydo-redukcyjnego komórek (im wyższa aktywność metaboliczna komórek, tym intensywniejsza emisja zielonej fluorescencji). Dzięki tej właściwości, możliwa jest ilościowa ocena aktywności metabolicznej populacji mikroorganizmów [307]. Dane fluorescencyjne analizowano poprzez bramkowanie na wykresach kropkowych, przedstawiających zależność sygnału zielonej fluorescencji (aktywność redoks) od fluorescencji czerwonej (integralność błony komórkowej). Na tej podstawie dokonano rozróżnienia subpopulacji mikroorganizmów: P4 – komórki nieaktywne/martwe (czerwone, PI+), P5 – komórki o pośredniej aktywności metabolicznej (VBNC) (pomarańczowe/żółte, RSG+/PI+), P6 – komórki aktywne metabolicznie (zielone, RSG+). Poza komórkami bakteryjnymi,

na cytogramach widoczne były również nieożywione cząstki organiczne, w tym mikroplastik (Rys. 9, cząstki niebieskie na cytogramach, autofluorescencja lub brak sygnałów barwników). Wyniki uzyskanych analiz umożliwiły ocenę udziału poszczególnych subpopulacji bakterii i cząstek nieożywionych w analizowanych biofilmach.



Rys. 9. Przykładowy cytogram zarejestrowany dla osadów biologicznych z modelu przepływowego zlokalizowanego na SUW1 (model zasilany wodą po ozonowaniu)

6. Wyniki i dyskusja

Przez lata eksploatacji rur wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych obserwowano występowanie licznych awarii sieci dystrybucyjnych, co stanowiło podstawę do podważenia hipotezy dotyczącej ich długowieczności. Dostępne dane literaturowe wskazują na problem ze starzeniem degradacyjnym materiałów polimerowych w wyniku oddziaływania na nie warunków panujących wewnątrz sieci wodociągowej, takich jak m.in. ciśnienie wody czy działanie środków dezynfekcyjnych, objawiające się powstawaniem widocznych uszkodzeń wewnętrznej powierzchni materiału rury. Czynniki powodujące degradację rur w sieci wodociągowej wykazują działanie synergistyczne, a kompleksowa analiza oraz określenie ścieżek degradacji materiałów na skutek ich eksploatacji jest zagadnieniem niezwykle złożonym.

W niniejszej dysertacji przeprowadzono badania dotyczące wpływu czynników takich jak: dawka środka dezynfekcyjnego, czas kontaktu materiału ze środkiem dezynfekcyjnym, temperatura wody, prędkość przepływu i ciśnienie wody, a także średnica i czas eksploatacji materiałów stosowanych do budowy instalacji wodociągowych na tempo i przebieg ich degradacji. Ponadto zbadano wpływ efektywności procesu mieszania oraz natrysku powłok polimocznikowych, stosowanych w technikach renowacji bezwykopowej. Rezultaty badań, uzyskane w warunkach modelowych i eksploatacyjnych, wskazują zarówno na wysoki potencjał powstawania uszkodzeń mechanicznych powierzchni materiałów, jak i zmian w samej strukturze chemicznej tworzyw sztucznych, co w konsekwencji czyni je bardziej podatnymi na działanie czynników powodujących ich degradację. W takcie prowadzonych badań zaobserwowano, że dla poszczególnych tworzyw można określić rodzaj i dynamikę postawania uszkodzeń powierzchniowych, co pozwala na różnicowanie badanych materiałów.

6.1. Zmiany w strukturze przewodów wodociągowych wykonanych z poli(chlorku winylu)

Rury wykonane z poli(chlorku winylu), ze względu na rosnącą liczbę awarii, są coraz rzadziej stosowane w nowoczesnych systemach wodociągowych. Wysoka awaryjność rur PVC wynika najprawdopodobniej z wad materiałowych powodujących kruchość, która narasta wraz z upływem czasu i intensywnością eksploatacji. Długotrwałe oddziaływanie czynników zewnętrznych, takich jak zmienne ciśnienie, zmiany temperatury czy oddziaływanie promieniowania UV, może prowadzić do degradacji struktury materiału, co skutkuje obniżeniem jego wytrzymałości mechanicznej. Pomimo tych ograniczeń, rury PVC nadal stanowią istotną część istniejącej infrastruktury wodociągowej, zwłaszcza w systemach wybudowanych na przełomie XX i XXI wieku. W tamtym okresie poli(chlorek winylu) cieszył się dużą popularnością jako materiał

instalacyjny, głównie ze względu na swoje liczne zalety. Do najważniejszych z nich należały: stosunkowo niska cena, łatwość montażu, elastyczność ułatwiająca dopasowanie rur do różnych warunków terenowych, a także wysoka odporność chemiczna na działanie wielu substancji obecnych w wodzie i gruncie. Obecnie, mimo że technologia poszła naprzód i coraz częściej stosuje się nowocześniejsze i trwalsze materiały, takie jak polietylen (PE), instalacje wodociągowe z PVC wciąż funkcjonują w wielu miastach i gminach.

6.1.1. Wpływ środków dezynfekcyjnych zawierających chlor

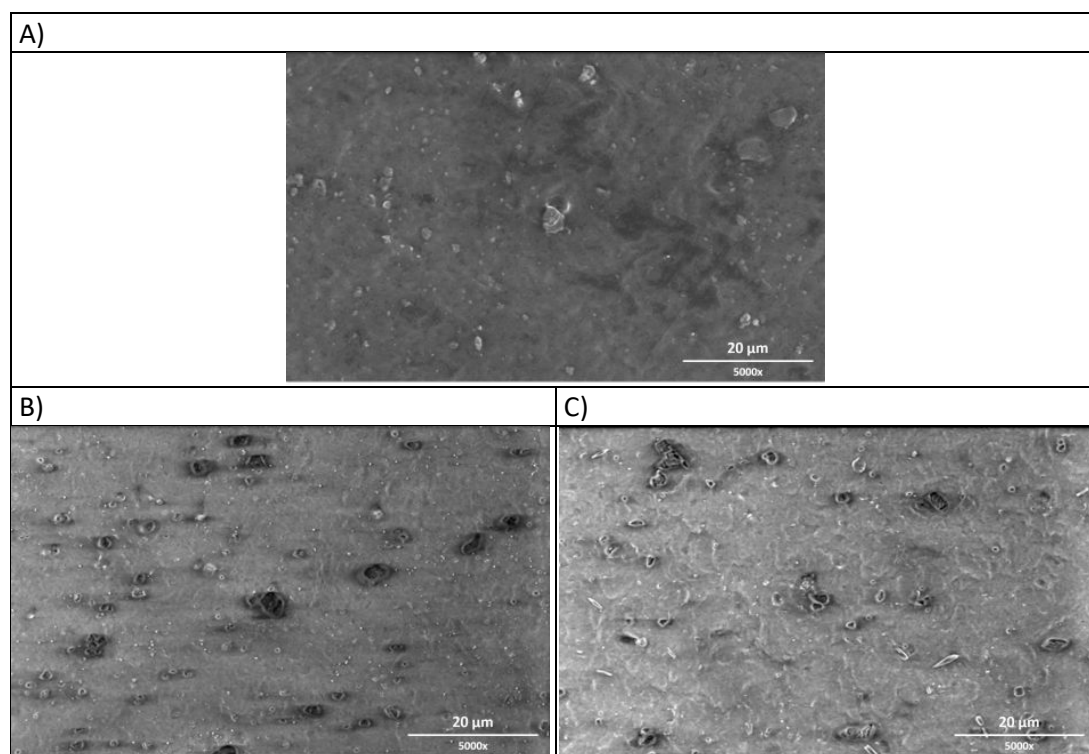
W celu identyfikacji wpływu popularnie stosowanych dezynfektantów zawierających chlor na starzenie rur PVC, analizie poddano fragmenty materiału narażone na działanie różnych stężeń podchlorynu sodu oraz tlenku chloru (IV). Badania prowadzono według procedury opisanej w rozdz. 5.1, str. 93.

6.1.1.1. Zmiany morfologii powierzchni

Zdjęcia mikroskopowe powierzchni fabrycznie nowego materiału wykazały, że PVC charakteryzuje się relatywnie gładką powierzchnią, na której widoczne są nierównomiernie rozłożone miejscowe defekty (Rys. 10A). Pod wpływem działania utleniaczy (NaClO i ClO_2) w warunkach laboratoryjnych powierzchnia PVC ulegała widocznej degradacji przejawiającej się powstawaniem licznych uszkodzeń i wżerów oraz tworzeniem i otwieraniem pęcherzy, zawierających prawdopodobnie cząstki dodatków, uwalnianych do wody w wyniku degradacji materiału [317] (Rys. 10). Zmiany te narastały wraz ze wzrostem dawki dezynfektanta oraz czasu kontaktu. Pomimo podobieństw w sposobie oddziaływania na powierzchnię PVC zaobserwowano istotne różnice w dynamice procesu. W przypadku ClO_2 , który jest silniejszym utleniaczem niż NaClO , degradacja powierzchni tworzywa widoczna była już po 96 h ekspozycji na niską dawkę (5 mg/L) dezynfektanta, podczas gdy porównywalne zmiany powierzchniowe wynikające z działania NaClO odnotowano dla dawki 25 mg/L i czasu kontaktu 24 h (Rys. 10). Pozostaje to w zgodzie z raportami innych autorów wskazujących ClO_2 jako utleniacz o wyższym niż NaClO potencjale degradacji tworzyw sztucznych [220,318].

Analogiczne zmiany zaobserwowano dla fragmentów rur PVC, pochodzących z pracującej sieci dystrybucyjnej po różnych okresach ich eksploatacji (16 – 45 lat). Obrazy zarejestrowane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, uwiarygodniły zaawansowany proces degradacji analizowanych wycinków rzeczywistych, przejawiający się przede wszystkim powstawaniem defektów w postaci dziur/wżerów, co zostało przedstawione na Rys. 15, str. 111, które są najczęściej opisywanym w literaturze rodzajem defektów powierzchni PVC, powstających

na skutek interakcji ze środkami dezynfekcyjnymi. Badania przeprowadzone przez He i in. [318] dotyczące wpływu m.in. NaClO i ClO_2 o efektywnym stężeniu chloru wynoszącym 10 mg/L na rury PVC, wskazują również na inne zmiany w morfologii powierzchni tworzywa, takie jak wzrost chropowatości i powstawanie licznych zagłębień. Tego typu defekty powierzchniowe sygnalizowano również w innych pracach [220,319].

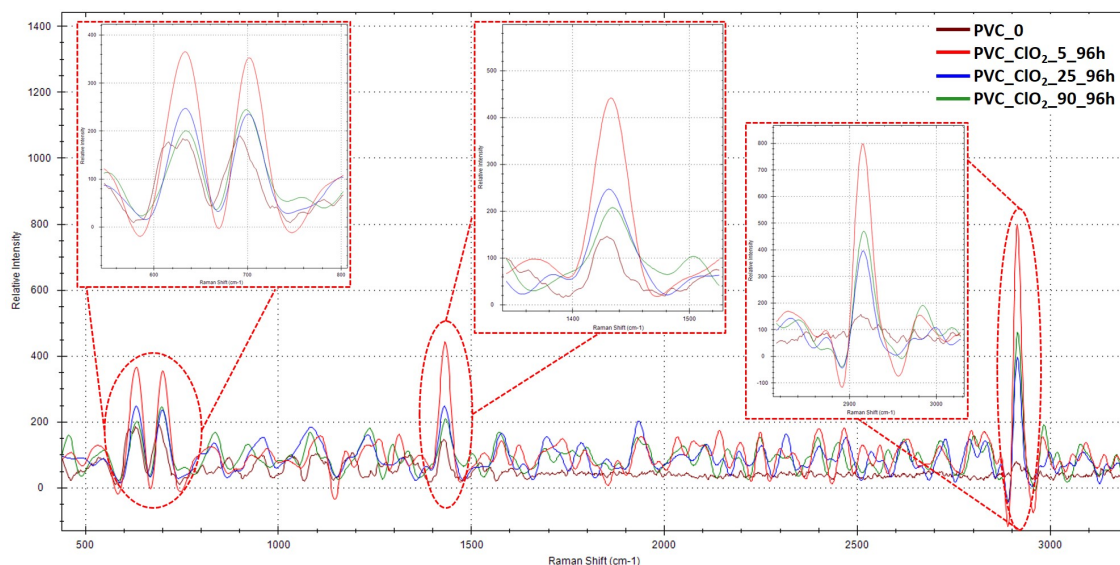


Rys. 10. Zmiany morfologii powierzchni PVC w wyniku działania środków dezynfekcyjnych w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na ClO_2 (5 mg/L, 90 h), C) po ekspozycji na NaClO (25 mg/L, 24 h)

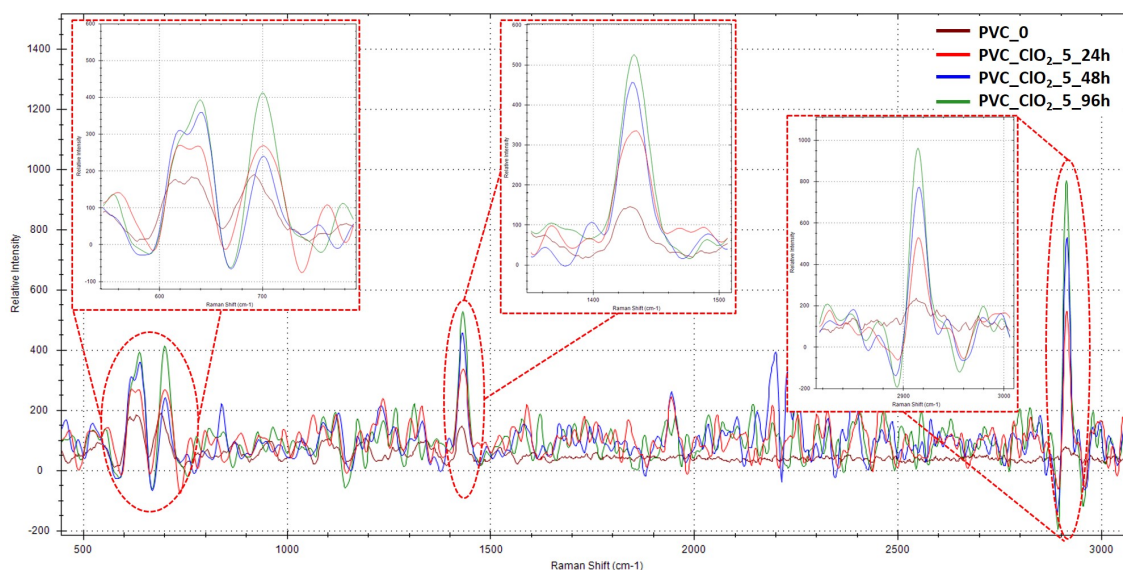
6.1.1.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Widoczne na obrazach mikroskopowych uszkodzenia sygnalizują zachodzenie procesów degradacyjnych, postępujących w głąb tworzywa. Na zarejestrowanych widmach ATR-FTIR i Ramana nowego materiału obecne są pasma charakterystyczne dla PVC, wśród których wyróżnia się przede wszystkim te w obszarach $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ i $1200 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających i zginających grup CH_2 , CH i CH_3 , a także pasma przy 690 cm^{-1} i 610 cm^{-1} , które potwierdzają obecność w strukturze grupy C-Cl i służą do identyfikacji polimeru [320–322]. W prezentowanych badaniach techniki te wykorzystano jako metody komplementarne, umożliwiające przeprowadzenie dokładnej analizy zmian degradacyjnych PVC. Na widmie ATR-FTIR nowego materiału odnotowano też obecność subtelnie zarysowanego pasma, pochodzącego od grupy hydroksylowej ($3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$), które związane jest najprawdopodobniej z obecnością powierzchniowych dodatków o charakterze fenolowym [323].

Mimo postulowanej wyższej stabilności chemicznej PVC w porównaniu z innymi tworzywami sztucznymi (obecność naprzemiennych wiązań C-Cl oraz C-C) [324], zaobserwowano wyraźne zmiany zachodzące w strukturze chemicznej badanych materiałów na skutek kontaktu z testowanymi środkami dezynfekcyjnymi. Analiza spektroskopowa PVC po kontakcie z wodą zawierającą NaClO i ClO₂ wykazała, że skutki ich działania są zbliżone, a ich intensywność zależy od dawki oraz czasu oddziaływania środków dezynfekcyjnych na materiał. Na widmach Ramana, w przypadku zastosowania najniższej dawki utleniaczy, zaobserwowano wzrost intensywności pasm przy 360 cm⁻¹ oraz w zakresie 600 – 700 cm⁻¹ (pasma pochodzące od wiązań C-Cl). Natomiast skutkiem zwiększenia dawki każdego z badanych utleniaczy było wtórne obniżenie pasm dla grup C-Cl (Rys. 11). Efekt ten narastał wraz z wydłużaniem czasu kontaktu z utleniaczami (Rys. 12). Podobne zmiany widoczne były dla pasm odpowiadających grupie metylenowej łańcucha polimerowego w zakresie 1400 – 1455 cm⁻¹ oraz drganiom rozciągającym C-H w zakresie 2914 – 2935 cm⁻¹ (Rys. 11 i 12). Obserwowany wzrost intensywności pasm związany jest z odstaniem grup funkcyjnych polimeru w wyniku degradacji dodatków, takich jak antyutleniacze, natomiast widoczny przy wyższych dawkach utleniaczy spadek intensywności sygnałów wiązany jest z rozpadem łańcuchów polimerowych zawierających wiązania C-Cl, co wskazuje na zachodzenie w strukturze procesu dehydrochlorowania, prowadzącego do utworzenia układów nienasyconych [229,318].



Rys. 11. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środka dezynfekcyjnego (ClO₂) w zależności od dawki

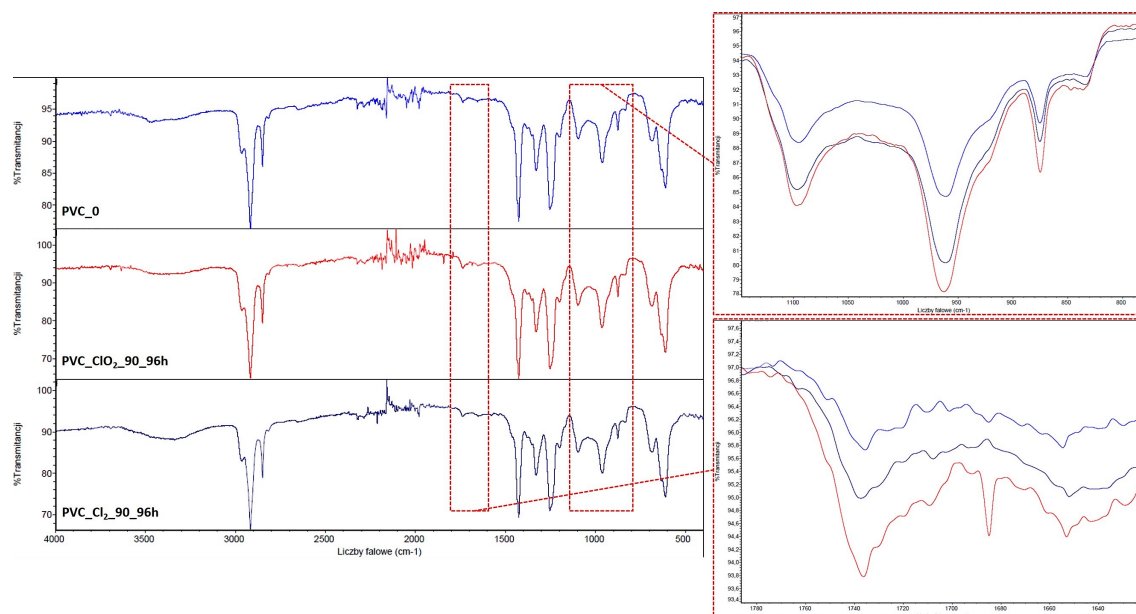


Rys. 12. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środka dezynfekcyjnego (ClO_2) w zależności od czasu kontaktu

Powstawanie tego typu układów potwierdziła analiza widm ATR-FTIR w obszarze $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, gdzie widoczne są pasma pochodzące od wiązań $\text{C}=\text{C}$ ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) [323,325] (Rys. 13). Co więcej, analiza spektroskopowa ATR-FTIR wyraźnie wskazuje na silniejsze działanie utleniające ClO_2 w porównaniu z NaClO , bowiem na widmach PVC po ekspozycji na tlenek chloru (IV) odnotowano powstawanie pasm pochodzących od grupy $\text{C}=\text{O}$ w zakresie $1550 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (Rys. 13). Obserwowane w warunkach laboratoryjnych zmiany, szczególnie dla materiałów poddanych działaniu utleniaczy w najniższych dawkach, były bardzo subtelne. Jedynie przy najwyższych stężeniach dezynfektantów i długotrwałej ekspozycji obserwowano wyraźne zmiany, potwierdzające powstawanie wiązań nienasyconych i tworzenie grup karbonylowych (Rys. 13). Obecność wyraźnych pasm w zakresie $1550 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, pochodzących od grupy $\text{C}=\text{O}$ aldehydów, ketonów lub kwasów karboksylowych obserwowano jednak na widmach wycinków rzeczywistych, co ostatecznie potwierdziło degradację oksydacyjną PVC, będącą efektem długotrwałego okresu oddziaływania czynników utleniających na materiał (Rys. 17, str. 113) [326,327]. Analiza widm ATR-FTIR, zarejestrowanych dla prób laboratoryjnych, potwierdziła też rozpad łańcucha głównego polimeru, manifestujący się obniżeniem intensywności pasm pochodzących od drgań rozciągających i zginających grup alifatycznych w zakresach $1200 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ oraz $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, co wynika z rozpadu struktur alifatycznych na skutek m.in. procesu dehydrochlorowania [229,318,328].

Można zatem stwierdzić, że są 3 wiodące efekty działania środków dezynfekcyjnych na PVC, świadczące o degradacji materiału: 1) dehydrochlorowanie, prowadzące do powstawania pasm od grup winylowych, 2) utlenianie, przejawiające się powstawaniem pasm od grup karbonylowych oraz 3) zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od alifatycznych grup

węglowodorowych, świadczące o degradacji łańcucha głównego PVC. Zmiany w strukturze chemicznej materiału postępują stopniowo i intensyfikowane są wydłużającym się okresem kontaktu ze środkami dezynfekcyjnymi.

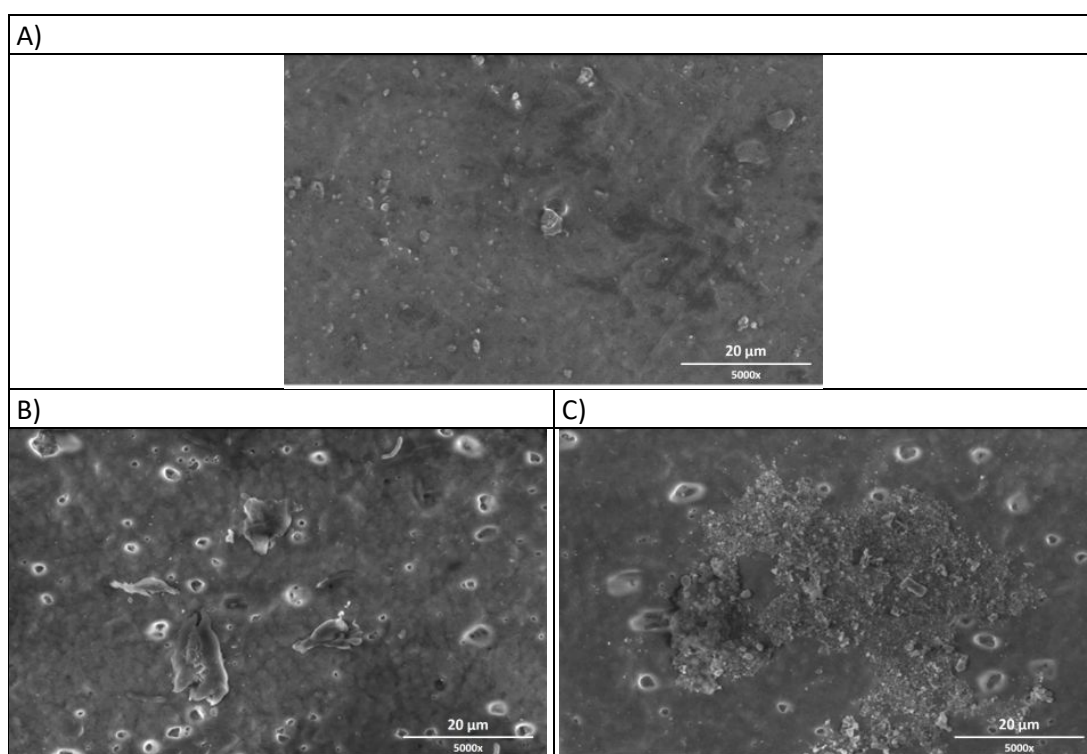


Rys. 13. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środków dezynfekcyjnych (ClO_2 oraz Cl_2)

6.1.2. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na tempo i przebieg procesu starzenia PVC jest temperatura przesyłanej wody, która może ulegać znacznym wahaniom w cyklach rocznych, szczególnie gdy źródłem wody pitnej są wody powierzchniowe. Badania wpływu temperatury jako czynnika przyspieszającego proces starzenia PVC wykazały, że materiał ten nie jest odporny na działanie wody o podwyższonej temperaturze. Po zaledwie 6 tygodniowym kontakcie z wodą o temperaturze ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zaobserwowano zaawansowaną degradację powierzchni tworzywa (Rys. 14C). Jednak w przypadku niższych temperatur – zarówno już $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak i $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – zmiany na powierzchni PVC były również zauważalne (Rys. 14B). Widoczne na obrazach mikroskopowych uszkodzenia powierzchni PVC przejawiały się obecnością wyraźnie zarysowanych konturów uwieczonych w materiale substancji dodatkowych, tworzących powierzchniowe pęcherze, których krawędzie ulegają stopniowemu złuszczeniu, co w efekcie generuje uszkodzenie w postaci wżeru. Intensywność procesów degradacji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu ekspozycji. Analiza spektroskopowa, z wykorzystaniem techniki Ramana, wykazała zmiany w strukturze chemicznej badanych materiałów w obrębie pasm pochodzących od grup z wiązaniem C-Cl (361 cm^{-1}) oraz grup metylenowych (ok. 1430 cm^{-1}), które są analogiczne do tych opisanych podczas analizy wpływu środków dezynfekcyjnych. W obu przypadkach obserwowany

jest wzrost, a następnie spadek intensywności pasm, co świadczy o degradacji tworzywa, a efekt ten jest intensyfikowany przez wzrost temperatury. Jak donosi Tang i in. [329] długotrwały wpływ (120 – 360 dni) kontaktu PVC z wodą o temperaturze 50 °C i 100 °C, powoduje nie tylko powstawanie uszkodzeń powierzchni w postaci wżerów, ale również istotnych zmian w strukturze tworzywa prowadzących do tworzenia grup winylowych i karbonylowych na skutek procesów utleniania i dehydrochlorowania materiału. Sygnały przypisywane tym grupom nie zostały zaobserwowane w widmach badanych materiałów, co należy prawdopodobnie powiązać ze zbyt krótkim czasem kontaktu materiału z wodą podczas eksperymentu lub jej zbyt niską temperaturą.



Rys. 14. Zmiany morfologii powierzchni PVC w wyniku działania wody o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na wodę o temp. 15 °C (6 tygodni), C) po ekspozycji na wodę o temp. 60 °C (6 tygodni)

6.1.3. Wpływ czasu eksploatacji, średnicy i warunków hydraulicznych

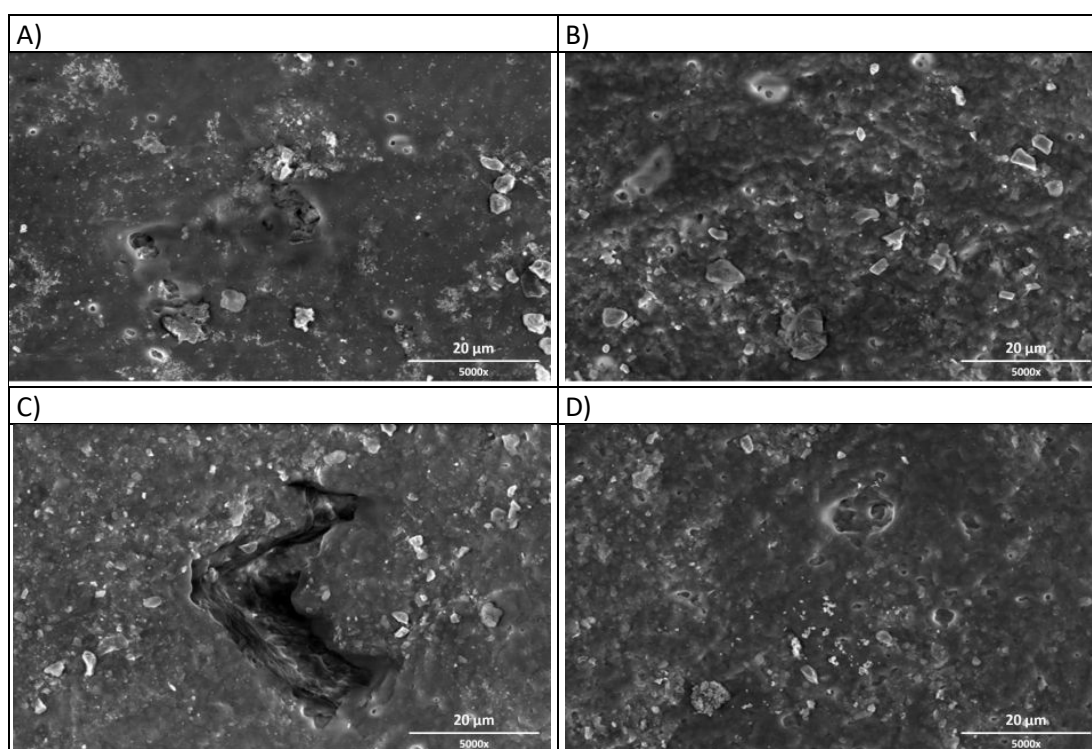
6.1.3.1. Zmiany morfologii powierzchni

Zagadnienie niszczenia rur przesyłowych wykonanych z tworzyw sztucznych jest zjawiskiem obserwowanym od lat i najczęściej związane jest z wpływem warunków panujących wewnątrz sieci dystrybucyjnej, czasem ich eksploatacji oraz przekrojem. Ryzyko awarii wzrasta wraz z wiekiem i stopniem degradacji tworzywa sztucznego. W niniejszych badaniach analizowano proces degradacji rur PVC o różnych średnicach, które wykorzystywane były do transportu wody pitnej w sieciach wodociągowych przez okres od 16 do 45 lat. Ze względu na wiek pozyskanych wycinków, nie można było dokładnie oszacować tempa degradacji PVC w początkowej fazie ich

eksploatacji. Założono, że średnica badanych rur jest bezpośrednio związana z warunkami hydraulicznymi panującymi w sieci dystrybucyjnej, ponieważ wraz ze wzrostem średnicy rury, zmienia się natężenie przepływu wody, a tym samym ciśnienie panujące w sieci wodociągowej. Niezwykle ważne jest, aby w rurociągu występował laminarny przepływ wody ze stałą prędkością, tak aby ciśnienie i jakość przesyłanej wody mogły być utrzymywane na stałym poziomie. W przypadku sytuacji wystąpienia podciśnienia w rurach, zanieczyszczenia z środowiska zewnętrznego mogą dostać się do wnętrza rury przez pęknięcia w strukturze uszkodzonego materiału i/lub zdegradowaną „gąbczastą” strukturę eksploatowanego tworzywa. W praktyce bardzo trudno jest określić warunki hydrauliczne panujące w rozległych sieciach dystrybucyjnych, ponieważ zależą one od średnicy rury, jej lokalizacji (środek, ślepy zaułek) i zapotrzebowania na wodę. Dla rur o małej średnicy ($d < 100$ mm) natężenie przepływu waha się od 0 do $18 \text{ m}^3/\text{h}$, natomiast dla rur o dużej średnicy ($d > 300$ mm) jest to zakres 0 – $280 \text{ m}^3/\text{h}$. W konsekwencji ciśnienie panujące wewnątrz rurociągów może się wahać w zakresie 2 – 6 bar w cyklach dobowych. Najniższe natężenia przepływu wody, w zakresie 0 – $1 \text{ m}^3/\text{h}$, występują w rurociągach o najmniejszych średnicach, zasilających końcówki sieci dystrybucyjnych o zmiennym zużyciu wody. W tych rurociągach ciśnienie utrzymuje się na poziomie 2 – 2,5 bar. Niezależnie od przyczyny, zakłócony przepływ wody może nie tylko sprzyjać migracji zanieczyszczeń ze środowiska do rury, ale także powodować odrywanie się osadów, biofilmów i fragmentów samych polimerów (znajdujących się na wewnętrznych ściankach rur) oraz uszkodzenie sieci dystrybucyjnej [2].

Obrazy mikroskopowe powierzchni PVC, zarejestrowane podczas analizy wycinków rzeczywistych rur wodociągowych, wykazały zaawansowaną i niezależną od czasu eksploatacji degradację wszystkich testowanych przewodów. Na powierzchni badanych materiałów widoczne były liczne, równomiernie rozmieszczone zagłębienia (otwory/wżery) oraz częściowo odszczepione od powierzchni fragmenty tworzywa (złuszczenia) o dużym potencjale generowania mikroplastiku (Rys. 15). Widoczne na zdjęciach mikroskopowych zmiany były tożsame z defektami powstającymi pod wpływem ekspozycji PVC na działanie środków dezynfekcyjnych (rozdz. 6.1.1.1, str. 104), jednak charakteryzowały się wyższym stopniem zaawansowania i pokrywały w zasadzie całą obrazowaną powierzchnię, a głębokość widocznych na zdjęciach SEM uszkodzeń korelowała ze średnicą rury (Rys. 15). Przewody o małej średnicy charakteryzowały się przede wszystkim obecnością licznych cząstek i fragmentów naderwanego materiału oraz dużej ilości płytkich wżerów. Z kolei, na powierzchni rur o większym przekroju odnotowano obecność głębokich wżerów, wokół których widoczne były niewielkie obszary łuszczenia i odpajające się cząstki tworzywa. Wskazuje to na istotny wpływ natężenia przepływu i ciśnienia wody na degradację

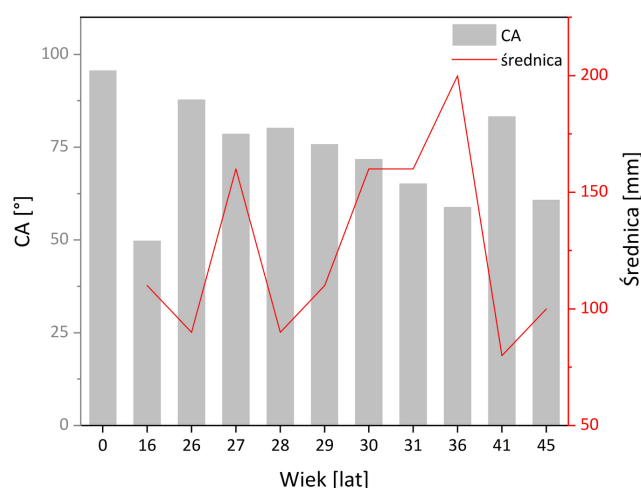
powierzchni PVC. Zwiększająca się z czasem eksploatacji liczba luźnych cząstek obecnych na powierzchni rur o małych średnicach jest zjawiskiem bardzo niepokojącym, ponieważ wskazuje na rosnący potencjał starzejącego PVC do uwalniania nano- i mikroplastiku do przesyłanej wody. Ma to ogromne znaczenie dla jakości i bezpieczeństwa wody pitnej, tym bardziej, że rurociągi o małych przekrojach znajdują się głównie na końcach sieci i dostarczają wodę pitną bezpośrednio do domów konsumentów, a to z kolei może skutkować zwiększonym ryzykiem zdrowotnym związanym z narażeniem na MP ludzi i zwierząt pijących wodę kranową. Różnice w obrazach mikroskopowych powierzchni rur o różnych średnicach przedstawiono na Rys 15.



Rys. 15. Zmiany morfologii powierzchni wycinków rzeczywistych rur PVC o różnych średnicach i czasie eksploatacji w sieci wodociągowej: A) $d = 90$ mm, 26 lat, B) $d = 80$ mm, 41 lat, C) $d = 160$ mm, 30 lat, D) $d = 200$ mm, 36 lat

Analiza obrazów mikroskopowych zarejestrowanych dla PVC po różnych okresach eksploatacji wykazała rozległe uszkodzenia. Zasadniczo cała powierzchnia długo używanego PVC jest pokryta otworami, a zmiany powierzchniowe skorelowane są ze wzrastającą porowatością powierzchni materiału, co zostało potwierdzone za pomocą pomiaru kąta zwilżania (CA) badanych fragmentów rur. Wartość tego parametru nie korelowała z czasem eksploatacji, natomiast zauważono wyraźną zależność pomiędzy wielkością CA a przekrojem rur (Rys. 16). Wyznaczona dla fabrycznie nowego PVC wartość CA wynosiła $95,6^\circ$, co przyjęto jako punkt odniesienia. Pomiary CA dla wycinków rzeczywistych wykazały, że dla rur o małych średnicach ($d < 100$ mm) wartości kąta zwilżania są zbliżone do siebie i wahają się w zakresie $80,1^\circ - 87,7^\circ$, niezależnie od czasu eksploatacji (Rys. 16). Z kolei, w przypadku rur o większych średnicach

odnotowano znaczne obniżenie wartości CA, narastające wraz ze wzrostem przekroju. Dla rur o $d = 160$ mm po około 30-letnim okresie eksploatacji CA wahało się w zakresie $65,1^\circ - 78,5^\circ$, natomiast dla przewodu o $d = 200$ mm i podobnym okresie eksploatacji (36 lat), wynosiło zaledwie $58,8^\circ$. Różnice w zwilżalności między małymi i większymi średnicami rur PVC można wyjaśnić w oparciu o rodzaj defektów powierzchniowych, na podstawie modeli Wenzla i Cassie-Baxtera, opisujących wpływ mikrostruktur na zwilżalność [330]. W przypadku obecności płytkich wżerów i popękane materiału (rury o małej średnicy), powierzchnia może zatrzymywać więcej powietrza w mikroporach, co zmniejsza efektywny kontakt cieczy z materiałem i powoduje zjawisko hydrofobizacji powierzchni. Z kolei, obecność głębokich wżerów na powierzchni rur o większej średnicy skutkuje większą rzeczywistą powierzchnią kontaktu cieczy z materiałem, co ułatwia penetrację cieczy. Zatem obserwowany wzrost zwilżalności powierzchni rur PVC o większych przekrojach, może być skorelowany ze zwiększoną porowatością, wynikającą z wyższego natężenia przepływu wody. Z przeprowadzonych badań wynika również, że nie tylko średnica, ale również jakość użytego tworzywa wpływa na trwałość materiału podczas jego eksploatacji w sieci wodociągowej. Przeprowadzone w badaniach porównanie dwóch rur o takiej samej średnicy ($d = 110$ mm), różniących się długością eksploatacji (16 i 29 lat) ujawniło zaskakującą różnicę w ich porowatości (wartość CA odpowiednio $49,7^\circ$ i $75,7^\circ$). Świadczy to o dużych rozbieżnościach w jakości materiałów stosowanych do budowy sieci wodociągowych przed wprowadzeniem przepisów narzucających ich atestowanie jako materiałów przeznaczonych do kontaktu z wodą pitną [46].

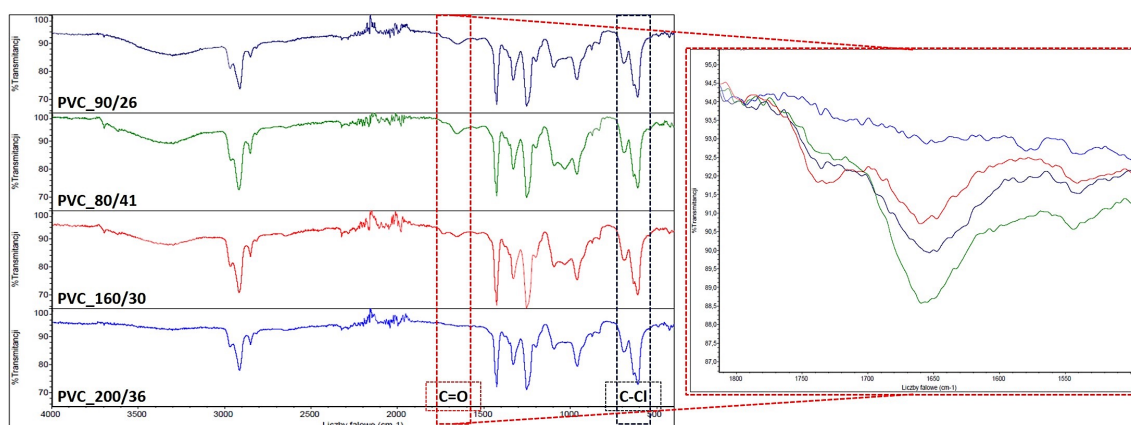


Rys. 16. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od wieku i średnicy wycinków rzeczywistych rur PVC

6.1.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Dla wszystkich wycinków rzeczywistych zarejestrowano widma Ramana i ATR-FITR, co pozwoliło na określenie zależności między czasem eksploatacji, a natężeniem przepływu

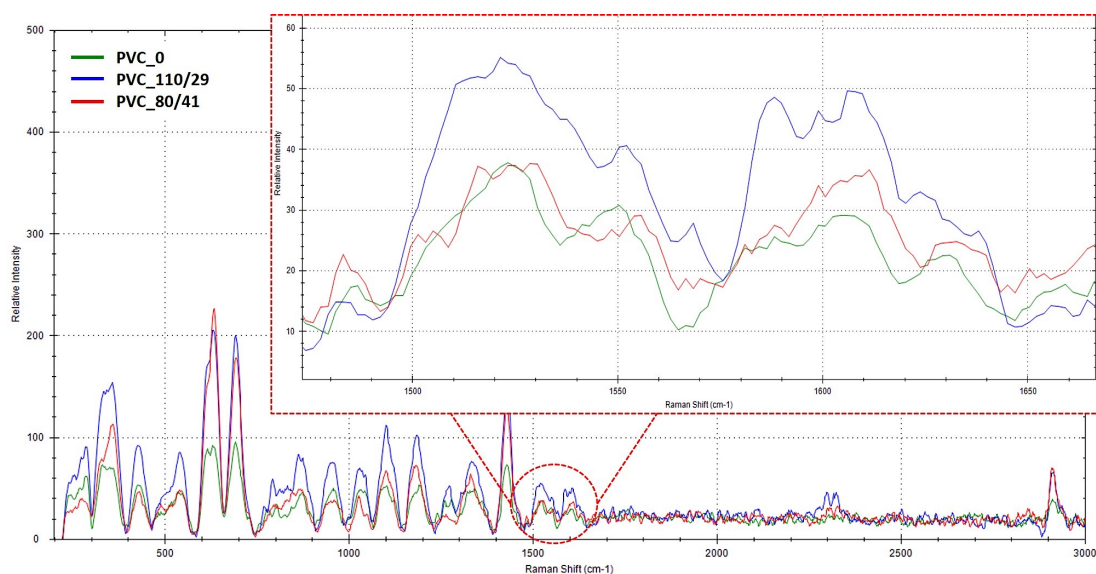
i średnicą rur. Na widmach ATR-FTIR analizowanych materiałów wyraźnie widoczne były opisywane wcześniej pasma charakterystyczne dla PVC (dla grup CH, CH₂ i CH₃ oraz wiązań C-Cl) [320–322] oraz nowe sygnały, potwierdzające zachodzące w tworzywie zmiany degradacyjne (Rys. 17). Jak już wcześniej sygnalizowano (rozdz. 6.1.1.2, str. 105), zmiany w strukturze PVC powodowane są stałą ekspozycją na środek dezynfekcyjny, jednak w przypadku przewodów eksploatowanych w sieci dystrybucyjnej ich dynamika zależna jest od średnicy oraz warunków hydraulicznych. W przypadku rur PVC o małej średnicy intensywność pasm przy 2850 – 3000 cm⁻¹ i 1200 – 1480 cm⁻¹ wzrastała z czasem eksploatacji, podczas gdy w rurach o większych średnicach efekt ten był ledwo widoczny (Rys. 17). Badania ATR-FTIR wykonane dla rur o małych średnicach wykazały też obecność sygnałów w zakresie 1550 – 1800 cm⁻¹, które odpowiadają grupom C=O i COOH tworzącym się podczas rozszczepienia łańcucha polimeru i degradacji oksydacyjnej [326,327].



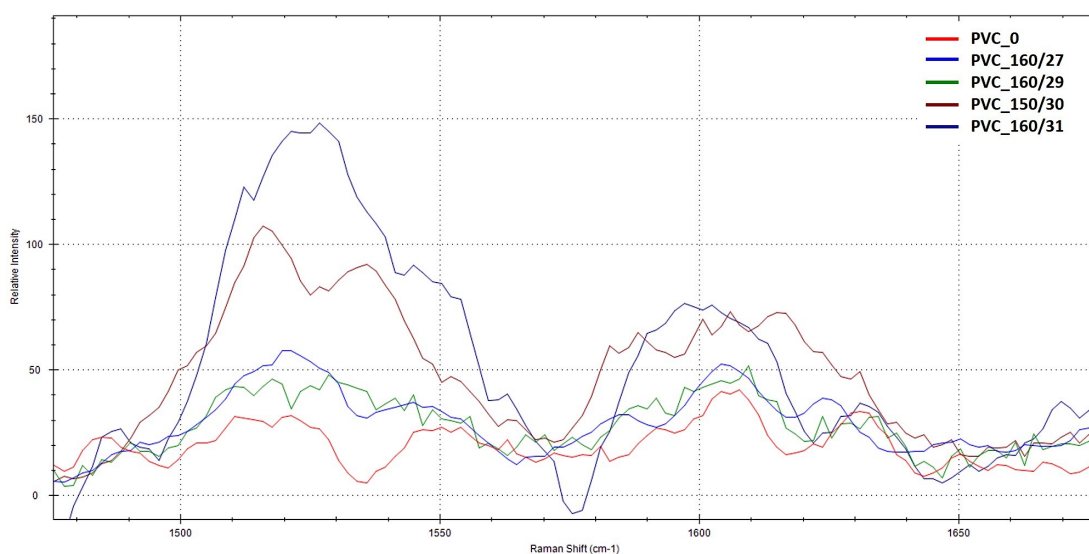
Rys. 17. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC w zależności od średnicy oraz czasu eksploatacji w sieci wodociągowej

Dostępne dane literaturowe wskazują, że w zakresie 1550 – 1800 cm⁻¹ mogą być również obserwowane grupy C=O, pochodzące od dodatków, co należy uwzględnić podczas interpretacji widm [327]. W tym przypadku zjawisko degradacji/pęknięcia łańcuchów PVC potwierdzono przy wykorzystaniu spektroskopii Ramana. Na uzyskanych widmach widoczne były zmiany intensywności sygnałów rejestrowanych w zakresie 1500 – 1600 cm⁻¹, przypisywanych drganiom wiązań C=C. Maksima pasm dla tych ugrupowań mogą pojawiać się przy różnej liczbie falowej, co może być związane z obecnością różnego otoczenia chemicznego grupy funkcyjnej (w przypadku PVC to obecność w łańcuchu polimeru licznych grup C-Cl) [331–333]. Na widmach materiałów pochodzących z rur o małych średnicach, początkowo obserwowano związany z procesem dehydrochlorowania wzrost intensywności pasm w tym obszarze (1500 – 1600 cm⁻¹) korelujący z wydłużeniem (do ok. 30 lat) czasu eksploatacji. Natomiast dla wycinków eksploatowanych dłużej, intensywność pasm grup C=C obniżała się (Rys. 18) na skutek utleniania

oraz rozrywania wiązań podwójnych i/lub wtórnego chlorowania materiału pozostałym środkiem dezynfekcyjnym, co potwierdzają dane z widm ATR-FTIR (Rys. 17). Dla przewodów o większych przekrojach opisane zmiany degradacyjne zachodzą zdecydowanie wolniej. W przypadku rur o średnich przekrojach ($d = 160$), na widmach Ramana obserwowano początkowo tylko wzrost intensywności pasm odpowiadających układom C-Cl, związany z degradacją dodatków i odślanianiem łańcucha głównego polimeru. Natomiast zmiany w strukturze świadczące o degradacji materiału poprzez dehydrochlorowanie łańcuchów z utworzeniem wiązań C=C, zachodziły stopniowo i intensyfikowały się wraz z wiekiem rur, co potwierdza wzrost intensywności pasm w zakresie $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (Rys. 19).



Rys. 18. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC o małej średnicy różniących się czasem eksploatacji w sieci wodociągowej

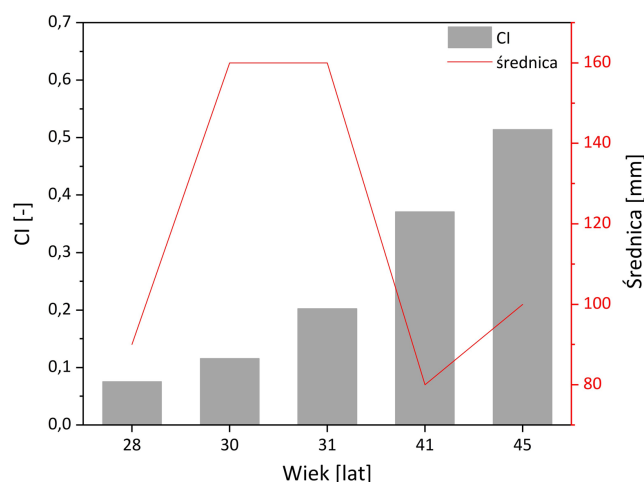


Rys. 19. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC o średnim przekroju różniących się czasem eksploatacji w sieci wodociągowej

Spalnianie procesów degradacyjnych wraz ze wzrostem średnicy, potwierdzają też wyniki uzyskane dla rury o średnicy 200 mm i wieku 36 lat, na widmach której widoczne jest odślanianie wiązań C-Cl i prawdopodobnie wbudowywanie w strukturę PVC kolejnych atomów chloru, których źródłem jest obecny w przesyłanej wodzie chlor pozostały (Rys. 17).

Innym następstwem starzenia PVC budującego rury wodociągowe jest utlenianie tworzywa, manifestujące się pojawianiem na widmach ATR-FTIR nowych pasm w zakresie $980 - 1100\text{ cm}^{-1}$, pochodzących od grup zawierających w swojej strukturze tlen [328]. Ich intensywność wzrastała wraz z czasem eksploatacji i była szczególnie wyraźna dla rur o małych przekrojach. Dodatkowo na widmach obserwowano obecność pasma w zakresie $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającego pochodzącej od wody grupie OH. Jego intensywność była znacznie większa dla rur o małej średnicy niż dla rur o dużej średnicy, co można powiązać z innym rodzajem uszkodzeń powierzchniowych obserwowanych w rurach o różnych przekrojach [328]. Płytkie wżery i pęknięcia materiału, charakterystyczne dla rur o małych średnicach sprzyjają adsorpcji wody na powierzchni oraz zatrzymywaniu jej w mikroporach, natomiast sieć głębokich wżerów, obserwowana w przewodach o dużych średnicach, może powodować efekt „odpływu” wody i prowadzić do drenażu wilgoci z powierzchni materiału. Obecność wody na widmach ATR-FTIR tylko w rurach o małej średnicy potwierdza, że ich struktura sprzyja adsorpcji wilgoci, ale niekoniecznie skutkuje wyższą zwilżalnością powierzchni mierzoną kątem zwilżania, co wyjaśnia różnice w intensywności pasm od grup OH dla rur o małej i większej średnicy.

Potwierdzeniem degradacji szkieletu polimeru PVC przez utlenianie, szczególnie intensywnie zachodzące w rurach o małej średnicy, były zmiany indeksu karbonylowego (CI). Wartości CI wyznaczone dla małych średnic mieściły się w zakresie $0,202 - 0,514$, natomiast dla dużych średnic wahały się w przedziale $0,110 - 0,207$. Biorąc pod uwagę wiek badanych wycinków można stwierdzić, że wartości CI dla rur eksploatowanych przez około 30 lat są podobne (w zakresie $0,075 - 0,202$) i świadczą o umiarkowanej degradacji materiału. Natomiast dla najdłużej eksploatowanych przewodów wskaźniki te rosły, przyjmując wartości $0,371$ po 41 latach eksploatacji i $0,514$ dla rury 45-letniej. Opisane zależności przedstawiono na wykresie (Rys. 20). Wysokie wartości CI, wskazują na zaawansowane procesy degradacyjne i mogą świadczyć o zbliżającej się granicy trwałości eksploatacyjnej materiału. Określono, że spontaniczna fragmentacja i/lub degradacja materiału zachodzi w przypadku, gdy wartość CI wynosi $0,7$ [334]. Pozostaje to w zgodzie z obserwacjami Khan i in. [220], którzy po procesie stresowego starzenia uPVC (temp. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, czas starzenia 1200 h) oznaczyli wyższy niż dla nowego tworzywa indeks karbonylowy, który osiągał maksymalną wartość $1,95$.



Rys. 20. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od średnicy i wieku wycinków rzeczywistych rur PVC

6.2. Zmiany w strukturze przewodów wodociągowych wykonanych z polietylenu

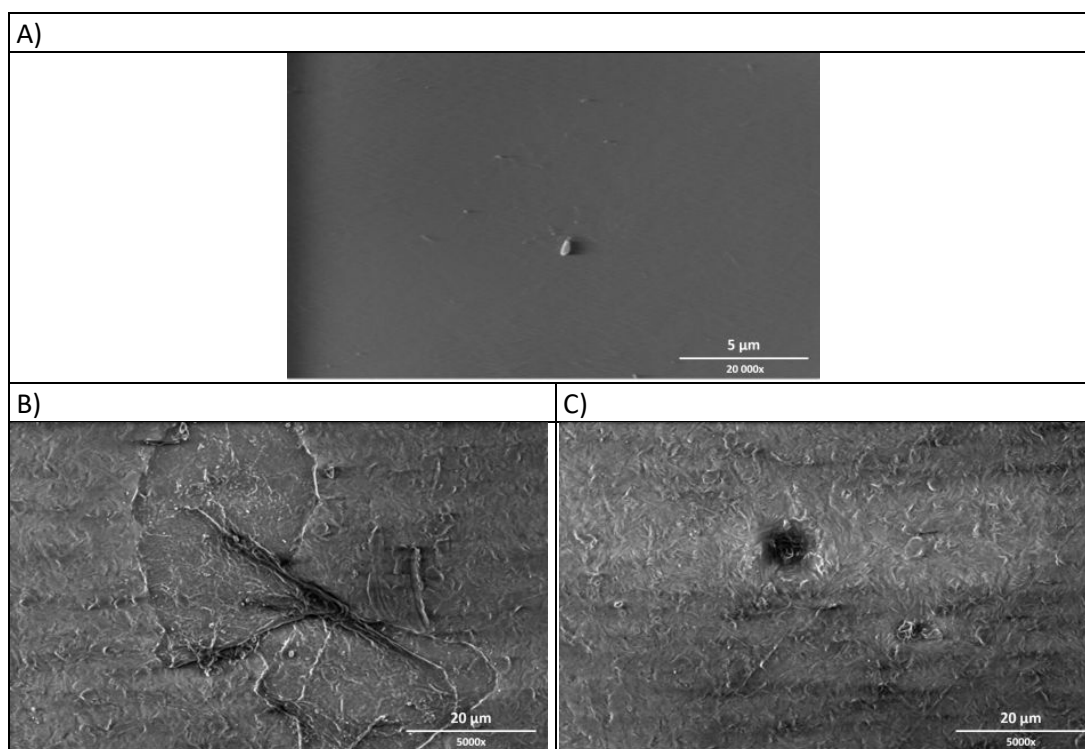
Obecnie najczęściej stosowanym materiałem w sieciach wodociągowych jest polietylen. Popularność rur wykonanych z PE wynika z ich elastyczności, trwałości, odporności na korozję, stabilności termicznej i wysokiej wytrzymałości na rozciąganie. Jednak, jak wykazują badania, materiał ten ulega stopniowej degradacji podczas eksploatacji, co skutkuje licznymi awariami sieci spowodowanymi pękaniem rur.

6.2.1. Wpływ środków dezynfekcyjnych

6.2.1.1. Zmiany morfologii powierzchni

Jednym z czynników potencjalnie przyspieszających i intensyfikujących starzenie polietylenu podczas przesyłu wody pitnej jest stała ekspozycja na działanie obecnych w niej środków dezynfekcyjnych. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania dotyczące wpływu agresywnych dawek dezynfektantów zawierających chlor na rury polietylenowe, co pozwoliło zaobserwować przyspieszone zmiany determinowane kontaktem z tymi utleniaczami. Analiza obrazów mikroskopowych powierzchni materiału rury poddanej działaniu roztworu podchlorynu sodu oraz tlenku chloru (IV) o stężeniu 5 mg/L, 25 mg/L oraz 90 mg/L, wskazała na słaby punkt rur polietylenowych, którym jest warstwa powierzchniowa tworzywa. Warstwa ta charakteryzuje się obecnością zwiększonej ilości dodatków przeciwutleniających wprowadzanych przez producentów do polimeru w celu przedłużenia żywotności PE i pełni funkcję powłoki antyoksydacyjnej. Jak wykazano w toku badań, pod wpływem działania środków utleniających, warstwa ta ulega jednak szybkiej deformacji i uszkodzeniu. Na obrazach mikroskopowych zarejestrowanych dla testowanego materiału widoczne było wyraźne pofałdowanie całej powierzchni oraz miejscowe przebarwienia i złuszczenia, których ilość

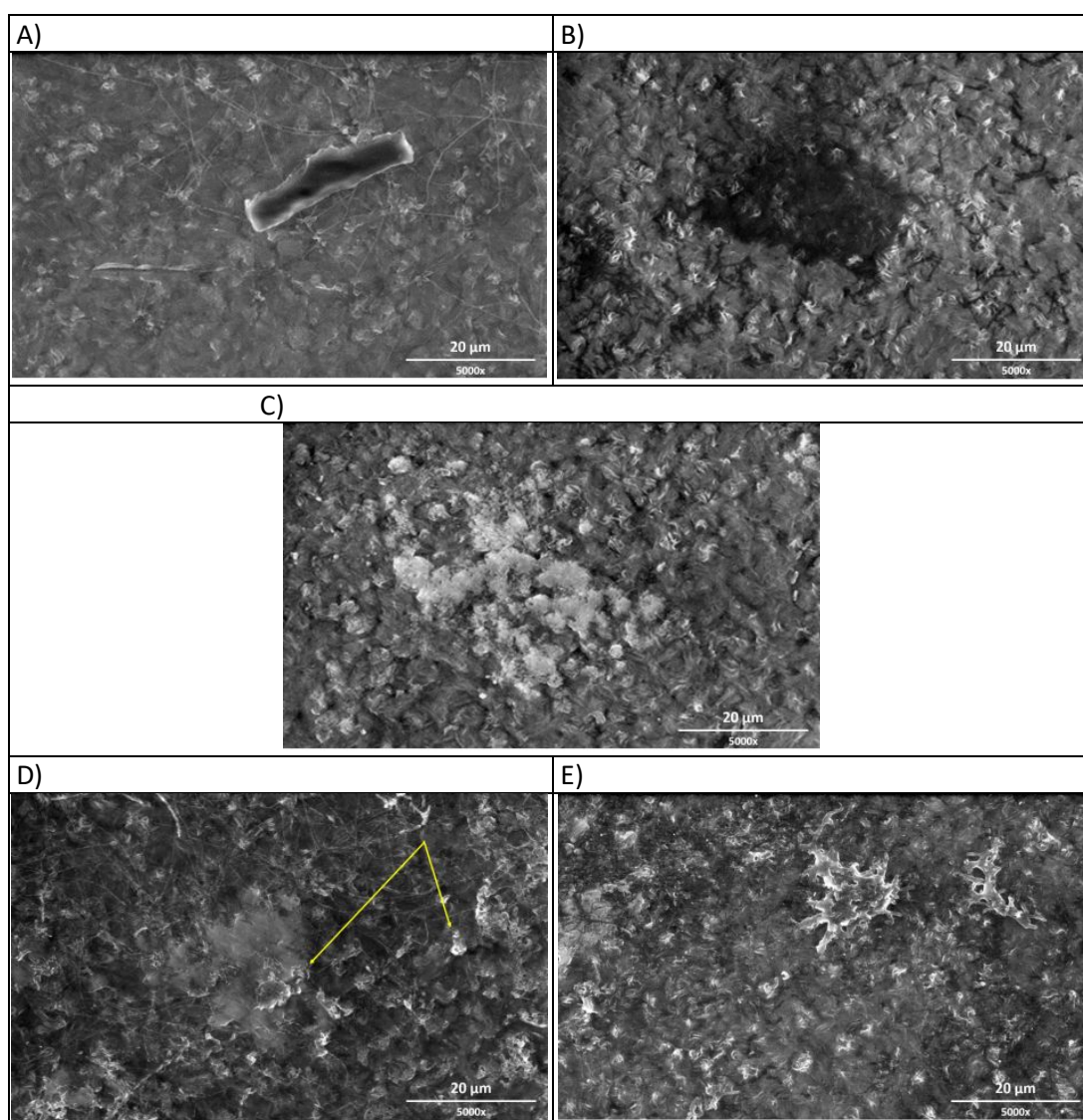
zwiększała się wraz ze wzrostem dawki oraz wydłużeniem czasu kontaktu. W przypadku ekspozycji PE na najwyższą dawkę podchlorynu sodu przez okres 96 h (Rys. 21B), na analizowanej powierzchni zaobserwowano pęknięcia oraz powierzchniowe wżery, którym towarzyszyły liczne skupione struktury warstwy powierzchniowej tworzące „kłębuszki”, powstałe prawdopodobnie na skutek pofałdowania, zwinięcia i częściowego oderwania powłoki. Nieco inne zjawiska zaobserwowano na powierzchni PE poddanego działaniu tlenku chloru (IV), ponieważ w przypadku tego dezynfektanta już po zaledwie 48 h kontaktu materiału z ClO_2 o stężeniu 25 mg/L na obrazach SEM widoczne były wyraźnie zarysowane „dziury”, towarzyszące marszczeniu i złuszczeniu warstwy powierzchniowej (Rys. 21C). Wskazuje to, że tlenek chloru (IV) w wysokim stężeniu działa na PE agresywniej niż chlor, co należy powiązać z jego wysokim potencjałem utleniania w porównaniu z chlorem (1,9 V vs 1,4 V). Uzyskane w skali laboratoryjnej rezultaty wykazały, że ekspozycja PE na działanie wysokich dawek środków dezynfekcyjnych powoduje narastające w czasie uszkodzenia powierzchni rur. Degradacja i rozerwanie zabezpieczającej tworzywo warstwy powierzchniowej umożliwia wnikanie utleniaczy do głębszych warstw tworzywa, co w konsekwencji może powodować utratę pierwotnych właściwości PE i wzmożoną podatność na uszkodzenia. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z dostępną literaturą, w której mechanizm degradacji PE na skutek działania przede wszystkim tlenku chloru (IV) określany jest jako proces chemiczno-mechaniczny, prowadzący do powstawania uszkodzeń na powierzchni rur [335].



Rys. 21. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku działania środków dezynfekcyjnych w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na NaClO (90 mgCl₂/L, 96 h), C) po ekspozycji ClO₂ (25mgClO₂/L, 48 h)

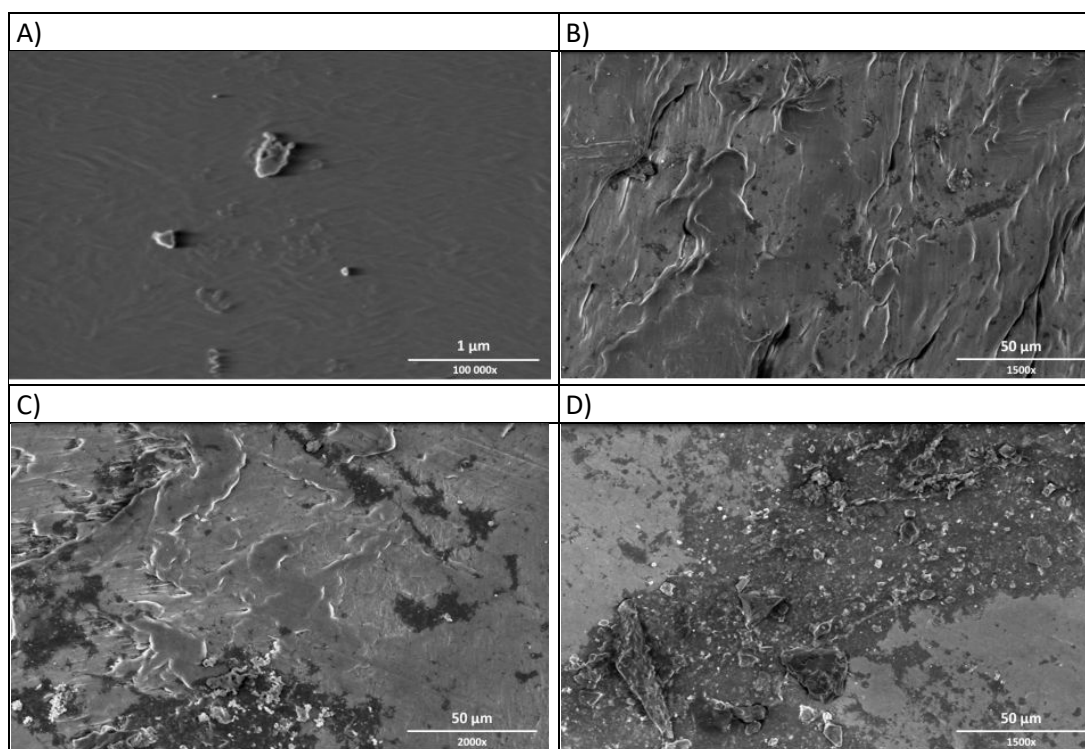
Dynamikę niszczenia wewnętrznej powierzchni rur polietylenowych na skutek oddziaływania chloru rozpuszczonego obserwowano także w warunkach modelowych, z wykorzystaniem modeli przepływowych umieszczonych na stacjach uzdatniania wody (SUW1, SUW2) i modelu w skali póltechnicznej, a także w warunkach rzeczywistych (fragmenty rur pobranych bezpośrednio z pracującej sieci wodociągowej). Badania te pozwoliły na obserwację zmian powodowanych przez ekspozycję rur PE na działanie zdecydowanie niższych dawek środków dezynfekcyjnych niż w badaniach laboratoryjnych, a także porównanie agresywności podchlorynu sodu i choru gazowego. Czas działania utleniaczy na analizowane materiały wynosił od kilku miesięcy do kilkudziesięciu lat. Uzyskane rezultaty potwierdziły trendy degradacyjne zaobserwowane w laboratorium. W przypadku rur PE pozostających w kontakcie z wodą po wstępnej dezynfekcji (stężenie chloru gazowego 0,03 – 0,05 mgCl₂/L), już po upływie 15 miesięcy eksploatacji odnotowano pojawienie się na powierzchni materiału licznych przebarwień oraz pajęczynowatych mikropeknięć, które w następstwie dalszego starzenia utworzyły siatkę rozchodzącą się po powierzchni całego analizowanego fragmentu materiału (Rys. 22A). Dalsza ekspozycja na niską dawkę gazowego chloru powodowała intensyfikację procesów degradacyjnych, na co wskazywała obecność licznych ubytków na powierzchni, towarzyszących procesowi łuszczenia powłoki ochronnej widocznych na zdjęciach SEM zarejestrowanych po 24 i 30 miesiącach pracy układu. Równolegle prowadzono testy na modelu

zasilanym wodą po końcowej dezynfekcji gazowym chlorem o stężeniu 0,35 mgCl₂/L. Wyższa zawartość chloru w wodzie pozostającej w stałym kontakcie z PE skutkowała szybszym tempem degradacji tworzywa. Już po 12 miesiącach eksploatacji modelu widoczne były wyraźne zmiany na powierzchni PE w postaci zmarszczeń i pofałdowań o dużym potencjale do łuszczenia (Rys. 22B). Podobnie jak przy niższej dawce utleniacza zmiany te się pogłębiały. Po 15 miesiącach ekspozycji na dużych obszarach powierzchni widoczne było stopniowe odszczepianie utlenionej warstwy powierzchniowej (Rys. 22C), która z czasem ulegała złuszczeniu, stanowiąc źródło mikroplastiku w przesyłanej wodzie (Rys. 22D i 22E).



Rys. 22. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą chlor rozpuszczony w zależności od dawki i czasu kontaktu: A) 0,03-0,05 mgCl₂/L przez 18 miesięcy, B) 0,35 mgCl₂/L przez 12 miesięcy, C) 0,35 mgCl₂/L przez 15 miesięcy, D) 0,35 mgCl₂/L przez 21 miesięcy, E) 0,35 mgCl₂/L przez 33 miesiące

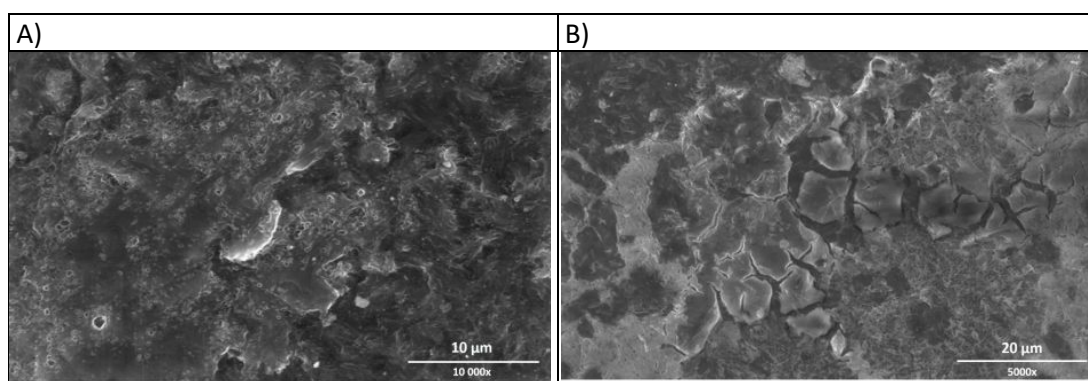
Z kolei, na modelu w skali półtechnicznej zasilanym wodą z SUW1, analizowano wpływ niskich dawek NaClO na rury wykonane z PE. Stężenie pozostałego środka dezynfekcyjnego w okresie badań (36 miesięcy) wahało się w granicach 0,03 – 0,09 mgCl₂/L, z średnim stężeniem na poziomie 0,05 mgCl₂/L. Pomimo niskiego stężenia środka dezynfekcyjnego w wodzie już po 9 miesiącach eksploatacji na PE wyraźnie widoczne były zmarszczenia warstwy powierzchniowej oraz jej przebarwienia związane ze stałym działaniem czynnika utleniającego (Rys. 23B). Dalsza eksploatacja układu, wykazała postępujące i obejmujące coraz większe obszary uszkodzenia na powierzchni PE, prowadzące do jej złuszczenia i uwalniania licznych fragmentów tworzywa (Rys. 23C i D). Wysoki potencjał generowania cząstek mikroplastiku potwierdziły badania ilościowe MP przeprowadzone na modelu, których wyniki zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 6.4.1 na str. 151. Pomimo niskiego stężenia NaClO, niekorzystne skutki utleniania widoczne były już po kilku miesiącach, co wyraźnie wskazuje, że procesy degradacyjne w rurach PE przeznaczonych do dystrybucji wody pitnej zawierającej ten środek dezynfekcyjny, zachodzą już od pierwszych dni ich eksploatacji.



Rys. 23. Zmiany morfologii powierzchni PE w układzie modelowym w skali półtechnicznej w wyniku kontaktu z wodą zawierającą niską dawkę chloru rozpuszczonego (0,05 mgCl₂/L) w zależności od czasu kontaktu: A) nowy materiał, B) po 9 miesiącach, C) po 20 miesiącach, D) po 24 miesiącach

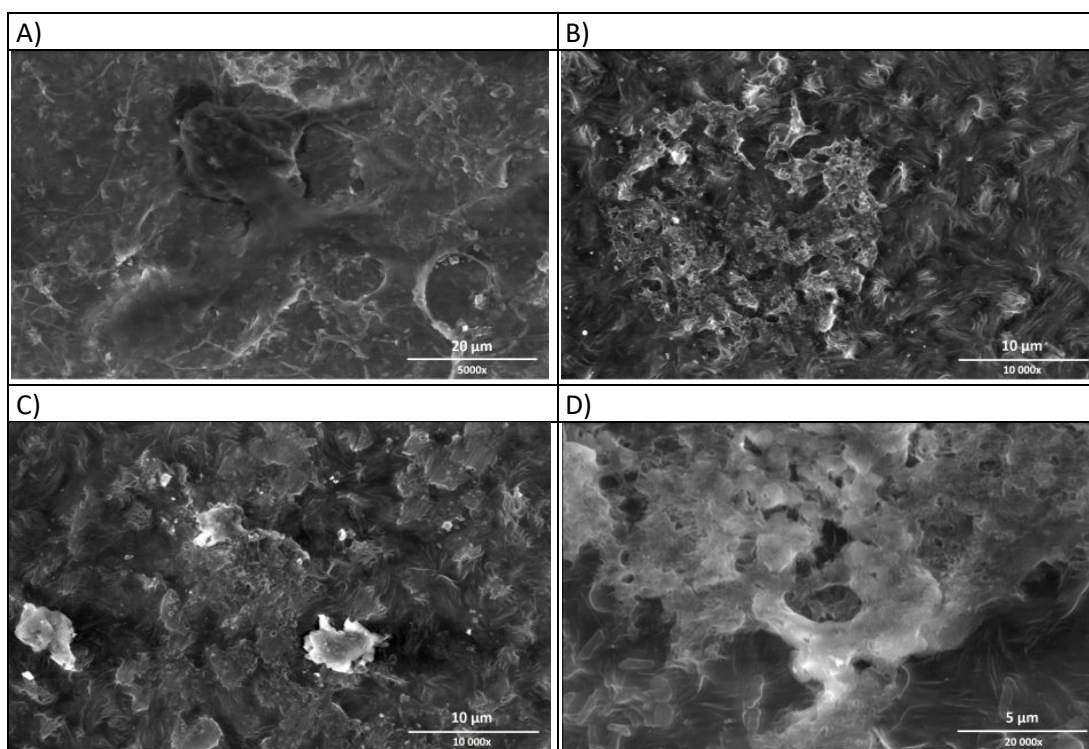
W modelach przepływowych analizowano również wpływ tlenku chloru (IV) na starzenie PE. Układ zasilano wodą po pierwszym stopniu dezynfekcji, zawierającą ClO₂ w stężeniu 0,18 – 0,25 mgClO₂/L. Uzyskane obrazy SEM wskazują na zdecydowanie wolniejsze działanie tego dezynfektanta na badane powierzchnie w porównaniu do chloru gazowego i podchlorynu sodu.

Pierwsze zmiany degradacyjne na obrazach SEM zaobserwowano dopiero po 18 miesiącach pracy modelu. Obejmowały obszarowe niszczenie powłoki ochronnej, skutkujące stopniowym powstawaniem dziur oraz złuszczeń (Rys. 24A). Jednak, wraz z wydłużeniem czasu kontaktu warstwa powierzchniowa PE ulegała dalszemu utlenianiu, w wyniku czego dochodziło do odrywania i uwalniania do wody licznych mikrofragmentów tworzywa, a procesy starzeniowe obejmowały głębiej położone warstwy materiału (Rys. 24B). Potwierdziło to obserwacje z testów laboratoryjnych, wskazujące na silniejsze utlenianie degradacyjne PE przez ClO_2 w porównaniu z chlorem, co pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, które identyfikują tlenek chloru (IV) jako czynnik najbardziej agresywny dla powierzchni tworzyw sztucznych [218,221].



Rys. 24. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ClO_2 w stężeniu 0,18-0,25 mgClO_2/L w zależności od czasu kontaktu:
A) 18 miesięcy, B) 36 miesięcy

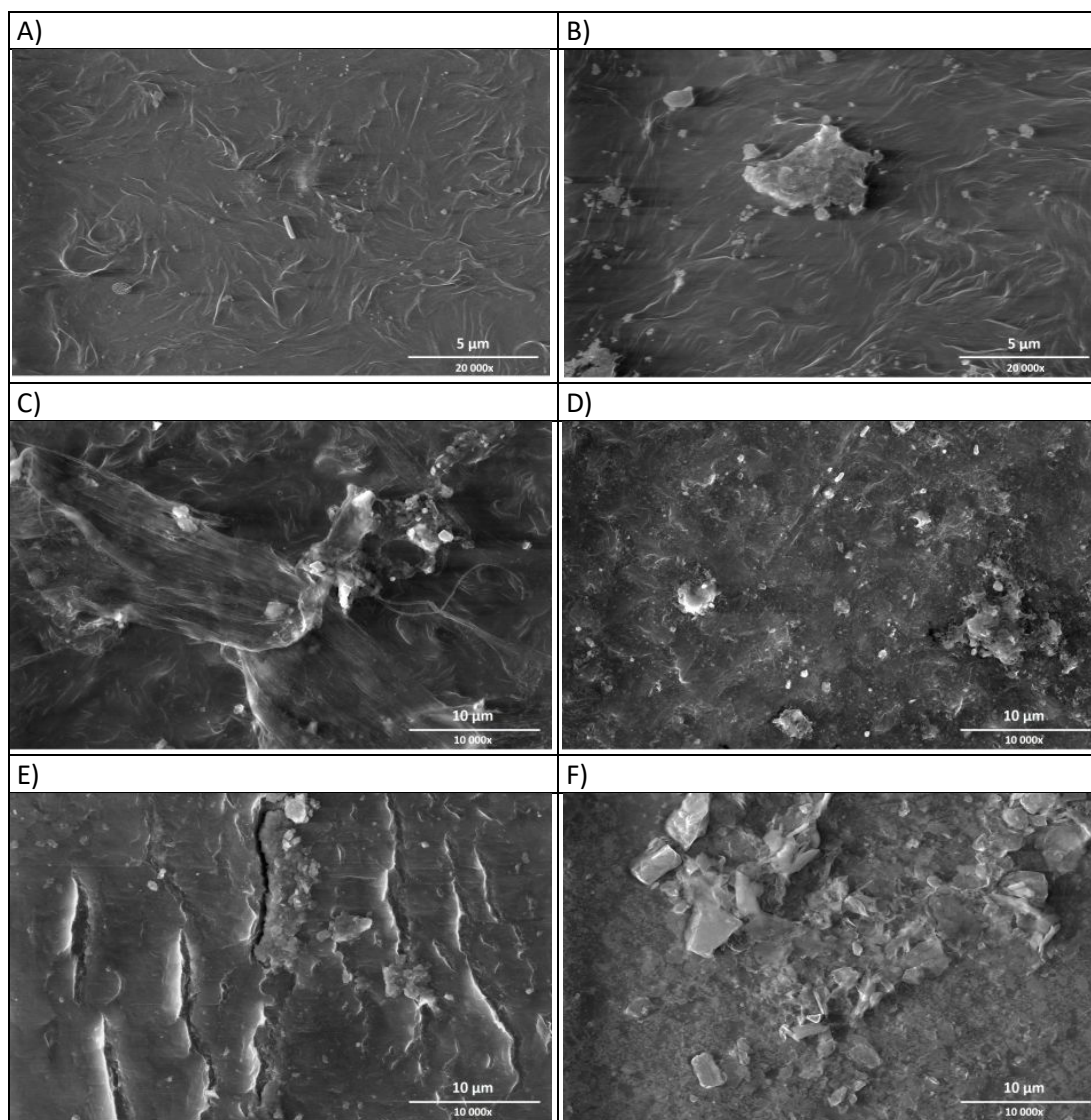
Zaprojektowany na potrzeby niniejszej pracy cykl badawczy obejmował również analizę wpływu sumarycznego działania chloru (w postaci NaClO) oraz ClO_2 na powierzchnię PE. Uzupełniające działanie tych dwóch środków dezynfekcyjnych wykorzystywane jest coraz częściej w tzw. multibarierach dezynfekcyjnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że ekspozycja powierzchni PE na działanie mieszaniny tych dezynfektantów dozowanych do wody w niskich dawkach (0,18 – 0,25 mgClO_2/L i 0,25 – 0,3 mgCl_2/L) powoduje analogiczne zmiany jak indywidualne działanie poszczególnych utleniaczy. Na obrazach SEM nie zaobserwowano uszkodzeń wskazujących na efekt synergistyczny ich zastosowania. Co więcej, degradacja powierzchni PE przebiegała nieco wolniej. Dopiero po 24 miesiącach widoczne były uszkodzenia i przerwania ciągłości warstwy powierzchniowej (Rys. 25A), które z czasem pogłębiały się prowadząc do narastającego odpajania i uwalniania cząstek mikroplastiku do wody (Rys. 25B-D).



Rys. 25. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą 0,18-0,25 mgClO₂/L i 0,25-0,3 mgCl₂/L (tzw. multibariera dezynfekcyjna) w zależności od czasu kontaktu:
A) 24 miesiące, B) i C) 30 miesięcy, D) 36 miesięcy

Obserwowane na powierzchni PE zmiany, zarówno te z eksperymentów laboratoryjnych w warunkach stresowych, jak i te z modeli badawczych sygnalizowane były już w literaturze tematu. Autorzy nielicznych dostępnych badań modelowych opisywali niszczący wpływ chloru i tlenku chloru (IV) na powłoki ochronne i materiał, prowadzący do powstawania naprężeń w strukturze PE, co pogarszało jego parametry mechaniczne [96,211,212]. Wśród opublikowanych raportów brakuje jednak informacji, które potwierdzałyby wnioski z badań modelowych. W niniejszej pracy do tego celu wykorzystano badania przeprowadzone na wycinkach rur pobranych z pracujących sieci wodociągowych, charakteryzujące się zróżnicowanym czasem eksploatacji. Zarejestrowane dla rur PE obrazy mikroskopowe ukazały obecność zmian w materiale, potwierdzających zachodzenie zaawansowanych procesów degradacji powierzchni. Na obrazach SEM wyraźnie widoczne jest marszczenie warstwy powierzchniowej tworzywa już po 4 latach eksploatacji (Rys. 26A). Defekt ten narasta w czasie, co analogicznie jak w przypadku modeli, prowadzi do stopniowego odspajania i złuszczenia powierzchni (Rys. 26C i 26D). W konsekwencji już po kilkunastu latach eksploatacji struktura tworzywa ulega uszkodzeniu, dochodzi do powstawania mikropęknięć (Rys. 26E) i degradacji głębszych warstw PE, a do przesyłanej wody uwalnianych jest coraz więcej cząstek mikroplastiku (Rys. 26F).

Procesy te wydają się zachodzić wolniej niż w symulowanych warunkach modelowych, jednak ma to związek przede wszystkim ze znacznie większymi średnicami rzeczywistych przewodów wodociągowych oraz z niższym stężeniem pozostałego środka dezynfekcyjnego.

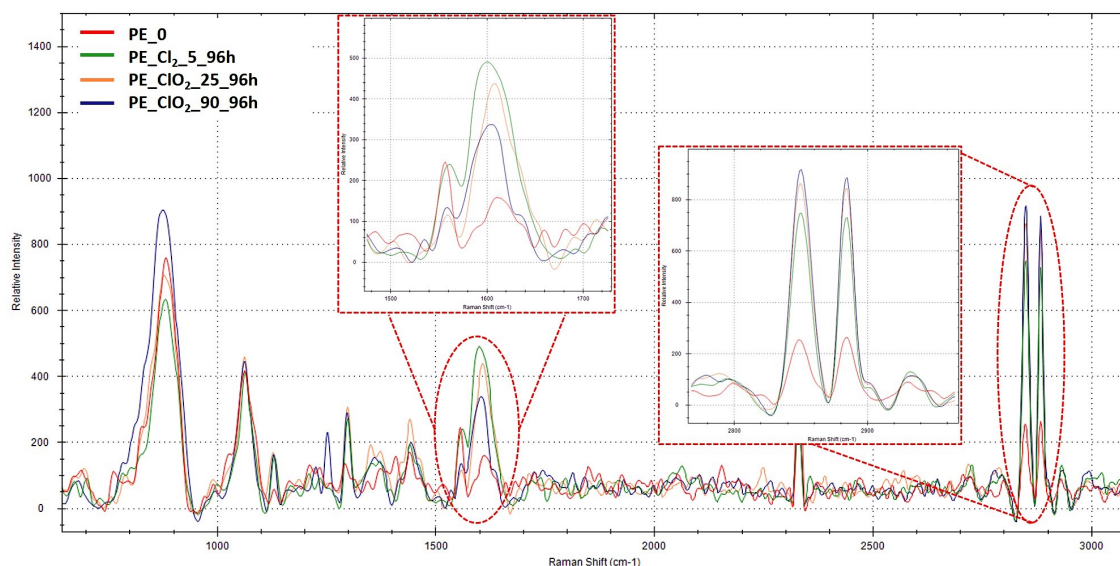


Rys. 26. Postępujący proces powstawania uszkodzeń powierzchni wycinków rur PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą pozostały środek dezynfekcyjny w zależności od czasu eksploatacji w sieci wodociągowej: A) 4 lata, B) 6 lat, C) 14 lat, D) 15 lat, E) 18 lat, F) 20 lat [195]

6.2.1.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Do identyfikacji zmian w strukturze PE zachodzących pod wpływem działania utleniaczy wykorzystano ATR-FTIR i spektroskopię Ramana. Na wszystkich zarejestrowanych widmach widoczne były charakterystyczne dla polietylenu pasma w obszarach z zakresu $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, $1460 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ oraz $720 - 730 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających oraz zginających grup CH_2 [336]. Ekspozycja PE na działanie NaClO i ClO_2 w warunkach laboratoryjnych, wykazała różnice w działaniu utleniaczy, co szczególnie dobrze widoczne było na widmach Ramana podczas analizy

pasm świadczących o obecności wiązań C=C (ok. 1600 cm^{-1}) [337]. W przypadku działania podchlorynu sodu, obserwowano wzrost intensywności pasm wraz ze wzrostem dawki oraz czasu kontaktu z dezynfektantem. Natomiast dla ClO_2 zwiększenie dawki oraz czasu ekspozycji powodowało najpierw wzrost, a następnie spadek intensywności sygnału w tym obszarze, co świadczy o procesie utleniania wiązań podwójnych (Rys. 27).



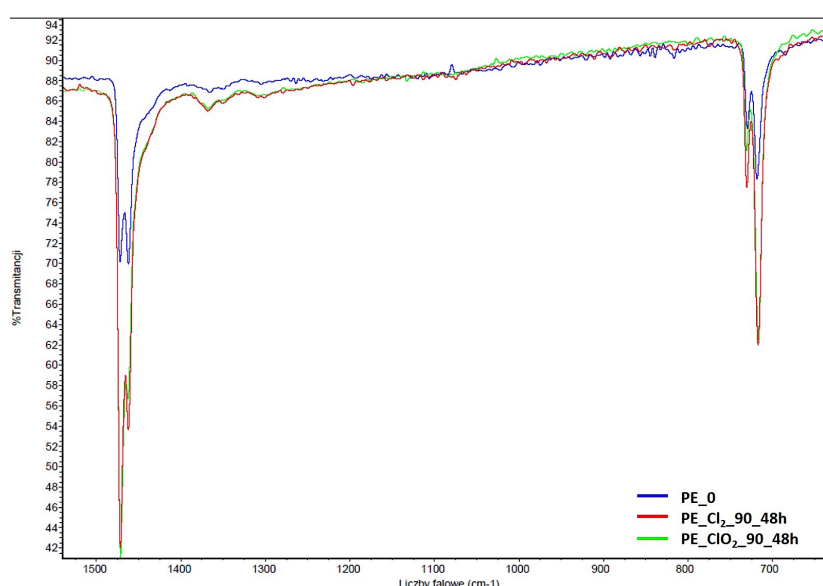
Rys. 27. Zmiany w strukturze chemicznej PE w wyniku kontaktu ze środkami dezynfekcyjnymi (ClO_2 oraz Cl_2) w zależności od dawki

Na widmach Ramana badanych materiałów obecne były też sygnały w zakresie $1550 - 1600\text{ cm}^{-1}$, prawdopodobnie pochodzące od zastosowanych podczas produkcji materiału dodatków m.in. plastyfikatorów ftalanowych [338] bądź antyutleniaczy (np. Irganox-u 1010, którego produkty degradacji wyizolowywano z wody po kontakcie z rurami PE, co zostało opisane w rozdziale 6.5.2, str. 175), które zużywają się i degradują podczas eksploatacji rur, co skutkuje odsłanianiem polimeru (efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku ClO_2) [335]. Po ekspozycji na środki dezynfekcyjne obserwowano zmiany w obrębie pasm charakterystycznych dla PE, szczególnie w przypadku pasm od grup CH_2 przy przesunięciu $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$. Ich intensywność zmieniała się w zależności od zastosowanej dawki środka dezynfekcyjnego oraz czasu kontaktu, co świadczy o stopniowym odsłanianiu głównego łańcucha polimeru oraz o zmniejszeniu stopnia krystaliczności materiału.

Można zatem stwierdzić, że konsekwencją działania środków dezynfekcyjnych na PE jest przede wszystkim 1) odsłanianie grup funkcyjnych w strukturze materiału na skutek rozpadu dodatków i 2) stopniowa degradacja polimeru. Zmiany degradacyjne zachodzą znacznie szybciej i intensywniej pod wpływem ClO_2 , którego działanie na materiał powoduje najpierw odsłanianie, a następnie degradację oksydacyjną polimeru. Ma to związek ze specyfiką ClO_2 , który jako gaz może łatwo przenikać przez strukturę materiału, co ułatwia mu interakcje z przeciwutleniaczami

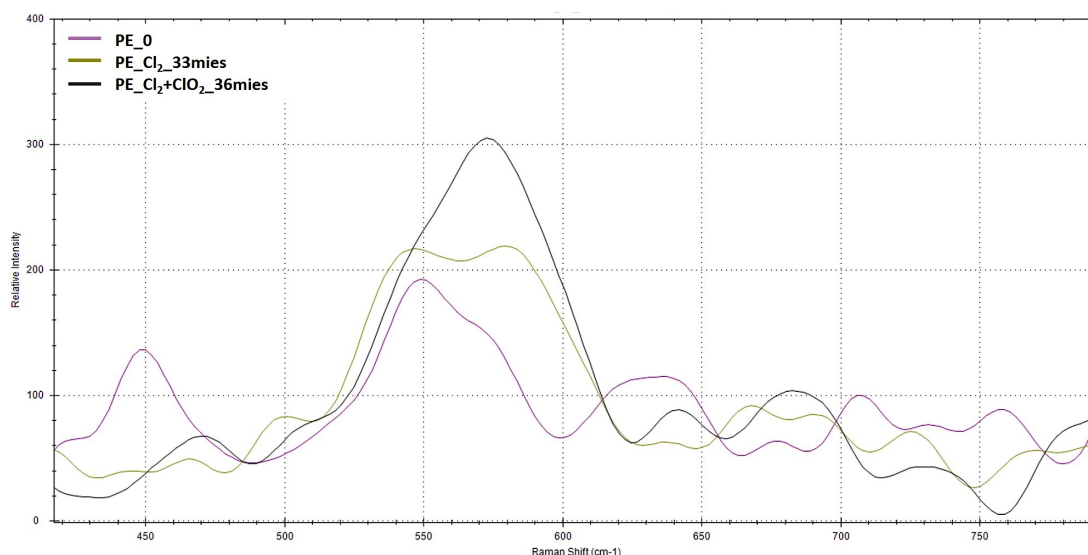
na powierzchni rur, powoduje ich wyczerpywanie i w konsekwencji przyspiesza proces degradacji materiału [335].

Opisane zmiany w obrębie pasm charakterystycznych PE widoczne były również na widmach ATR-FTIR, gdzie obserwowano różnice w intensywności sygnałów przy liczbie falowej $1460 - 1480\text{ cm}^{-1}$, przy jednoczesnym spadku intensywności pasm w obszarze $720 - 730\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o zmianach w krystaliczności materiału [339] (Rys. 28). Spadek stopnia krystaliczności PE oraz związany z tym wzrost amorficzności tworzywa zostały opisane przez wielu autorów analizujących procesy starzenia rur polietylenowych, którzy konsekwentnie wiążą te zjawiska ze zmianami intensywności pasm pochodzących od grup CH_2 [321,322,326,339].



Rys. 28. Zmiany intensywności pasm w zakresie $600 - 1500\text{ cm}^{-1}$ po kontakcie PE ze środkami dezynfekcyjnymi ClO_2 oraz Cl_2 (90 mg/L, 48 h) w warunkach laboratoryjnych

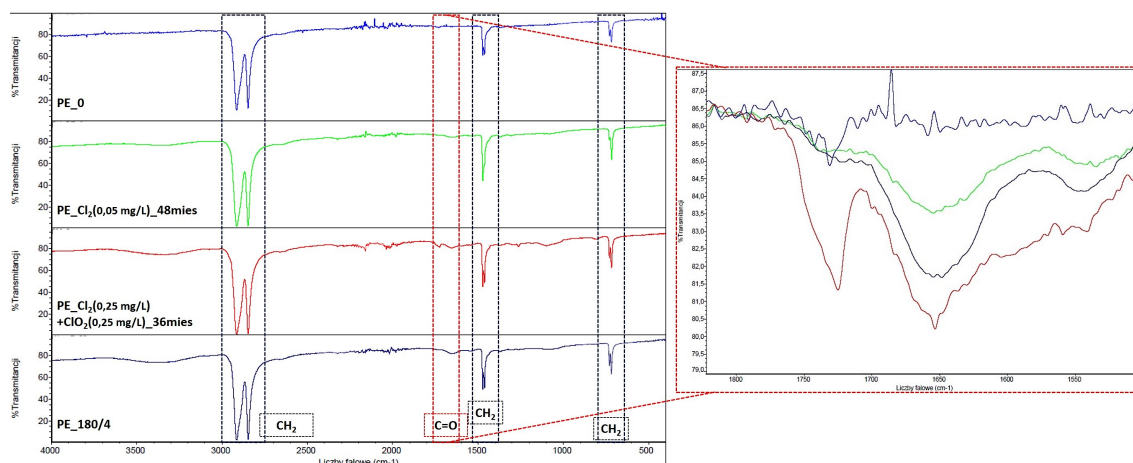
Wyniki badań laboratoryjnych porównano z rezultatami uzyskanymi dla materiałów pochodzących z badań modelowych, w których testowano niższe dawki utleniaczy jednak przy sięgających nawet 48 miesięcy czasach kontaktu. Efektem długotrwałego oddziaływania na PE (33 miesiące) chloru dezynfekcyjnego o stężeniu $0,35\text{ mgCl}_2/\text{L}$ było pojawienie się na widmach Ramana pasm w okolicach $500 - 600\text{ cm}^{-1}$, nieobecnych na widmach nowego materiału. Identyczne sygnały zarejestrowano podczas analizy PE po 36 miesiącach kontaktu z wodą zawierającą $\text{NaClO} + \text{ClO}_2$ (tzw. multibariera dezynfekcyjna). Ich obecność na widmach świadczy o wbudowaniu się chloru w strukturę tworzywa (Rys. 29).



Rys. 29. Zmiany intensywności pasm w zakresie $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$, świadczące o wbudowaniu się chloru w strukturę PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą rozpuszczony chlor gazowy ($0,35 \text{ mgCl}_2/\text{L}$, 33 miesiące) oraz podchloryn sodu z tzw. multibariery dezynfekcyjnej ($0,18-0,25 \text{ mgClO}_2/\text{L}$ i $0,25-0,3 \text{ mgCl}_2/\text{L}$, 36 miesięcy)

Pozostałe zmiany degradacyjne związane z obecnością w wodzie pozostałości dezynfektantów tworzących multibariery pokrywały się z rezultatami uzyskanymi dla pojedynczych utleniaczy i obejmowały 1) odślanianie łańcucha głównego polimeru i 2) powstawanie układów nienasyconych, przy czym procesy te przebiegały wolniej niż w laboratoryjnych warunkach stresowych. Najniższe tempo starzenia PE odnotowano dla materiału testowanego w półtechnicznym modelu badawczym, przy stężeniu NaClO wynoszącym średnio $0,05 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ (Rys. 30).

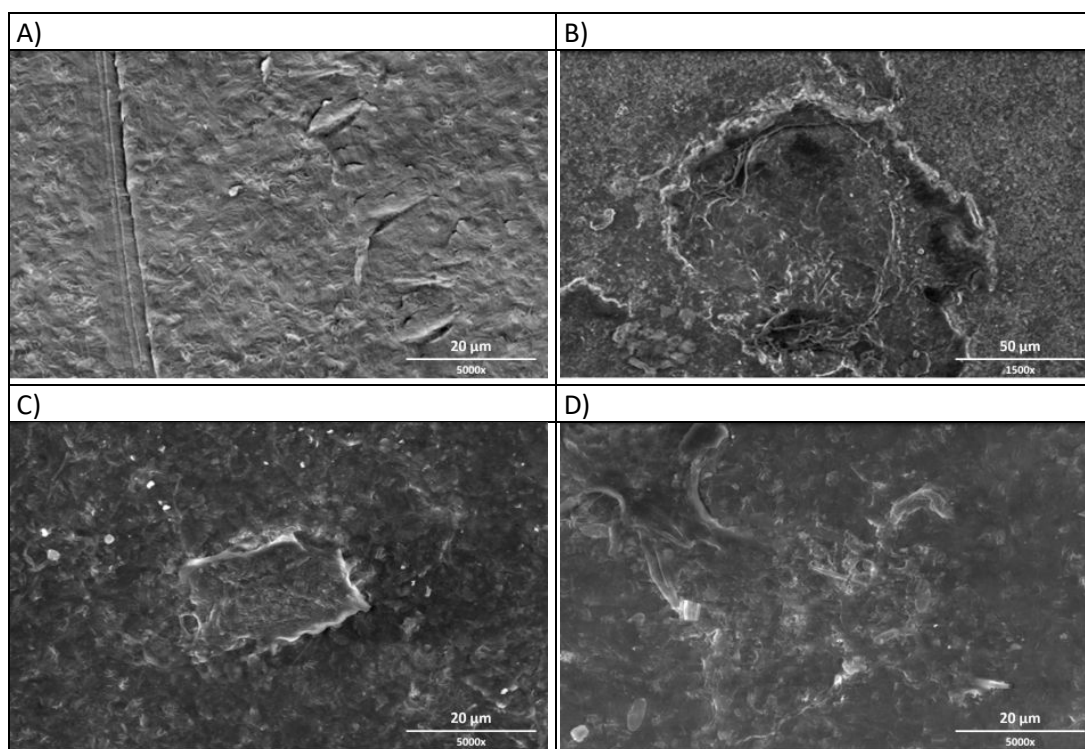
Na widmach ATR-FTIR wszystkich testowanych materiałów (próby laboratoryjne, modelowe i rzeczywiste) odnotowano również obecność pasm w rejonie $1550 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, pochodzących od grupy karbonylowej, których pojawienie się związane jest z utlenianiem oraz rozszczepieniem łańcucha polimerowego [326] (Rys. 30). Działanie związków chloru stosowanych do dezynfekcji wody opiera się na procesie generowania wolnego chloru w postaci HOCl oraz OCl^- [212], natomiast utlenianie ClO_2 przebiega poprzez mechanizm obejmujący generowanie przejściowych związków rodnikowych (ClO_2 przyjmuje elektron od substratu, tworząc kationorodnik (lub rodnik) substratu) i transfer elektronów. Według mechanizmu zaproponowanego przez Yang i.in. [40], proces utleniania powierzchni PE odbywa się poprzez odrywanie atomów wodoru przez wolne rodniki i przyłączenie tlenu cząsteczkowego, co tłumaczy zarówno powstawanie grup karbonylowych, jak również wyższą efektywność ClO_2 w degradacji tworzyw sztucznych, w tym PE.



Rys. 30. Zmiany w strukturze chemicznej PE obserwowane w warunkach modelowych oraz rzeczywistych po kontakcie z wodą zawierającą różne stężenia środków dezynfekcyjnych w zależności od czasu kontaktu

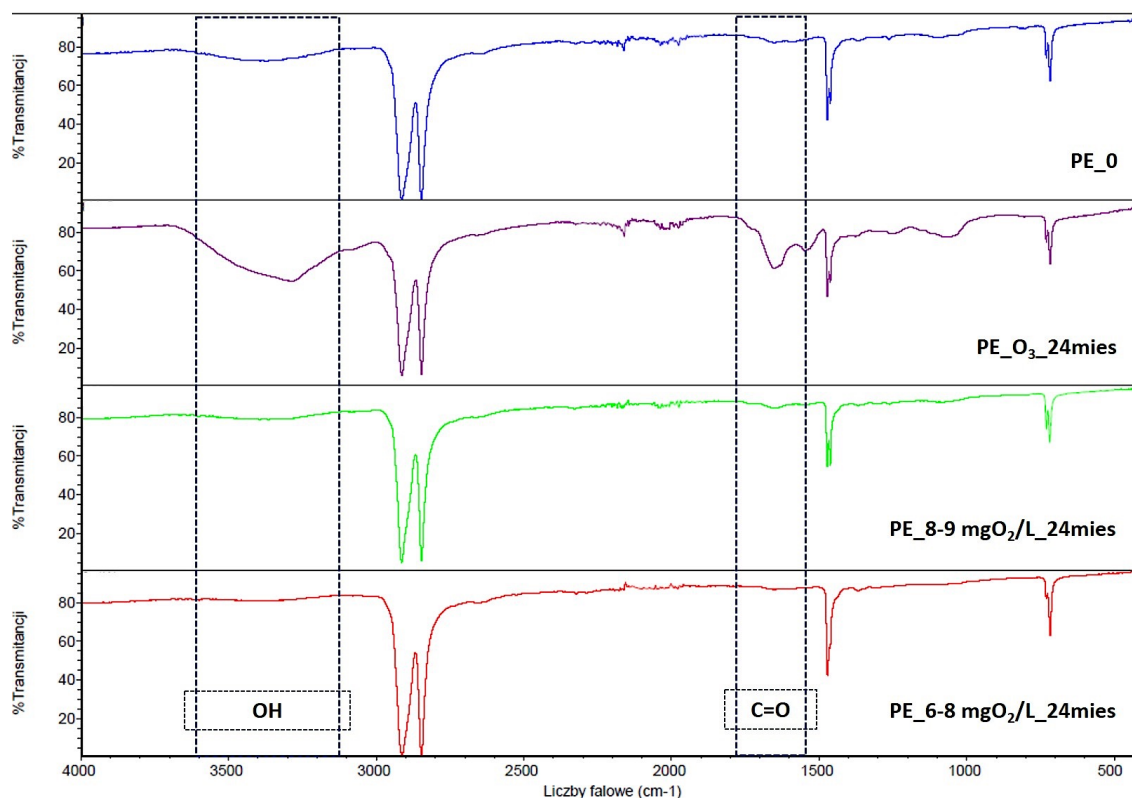
6.2.1.3. *Wpływ ozonu i reaktywnych form tlenu – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału*

Zaprojektowany cykl badań na modelach przepływowych umożliwił również ocenę wpływu na polietylen ozonu i tlenu rozpuszczonego. W technologii uzdatniania wody ozon może być stosowany jako dezynfektant wstępny i - choć rzadziej - końcowy, a także jako czynnik technologiczny umożliwiający m.in. degradację wodnej naturalnej materii organicznej przed procesem jej usuwania na biologicznie aktywnych filtrach węglowych. Woda zasilająca model umieszczony bezpośrednio za komorą kontaktową zawierała ozon resztkowy oraz aktywne formy tlenu w postaci rodników oraz jonorodników, co wynika z okresu półtrwania ozonu wynoszącego zaledwie około 20 minut. Stały kontakt PE z wodą zawierającą ozon spowodował zmiany degradacyjne powierzchni rury, przejawiające się „rozbieleniem” całej powierzchni materiału po zaledwie 9 miesiącach testów, widocznym na obrazach SEM (Rys. 31A). Wraz z upływem czasu następowało naruszenie i rozrywanie warstwy powierzchniowej PE, prowadzące do jej złuszczenia z coraz większych powierzchni rury (Rys. 31B). Świadczy to o silnym działaniu utleniającym ozonu na polietylen, co zostało potwierdzone obecnością wyraźnych pików pochodzących od grup funkcyjnych zawierających w strukturze tlen (głównie C=O, OH) na widmach ATR-FTIR (Rys. 32). Podobne obserwacje poczynili m.in. Zhang i in. [340], którzy wykazali w swoich badaniach modelowych, że proces degradacji PE, spowodowany oddziaływaniem ozonu i aktywnych form tlenu zachodzi z rozrywaniem struktury polimeru i skutkuje uwalnianiem licznych cząstek mikroplastiku.



Rys. 31. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ozon oraz tlen rozpuszczony w zależności od czasu kontaktu oraz dawki: A) 1,2-1,5 mgO₃/L przez 9 miesięcy, B) 1,2-1,5 mgO₃/L przez 30 miesięcy, C) 8-9 mgO₂/L przez 30 miesięcy, D) 6-8 mgO₂/L przez 18 miesięcy

Z kolei, w testach z wykorzystaniem modeli zasilanych wodą po procesie napowietrzania, zawierającą tlen rozpuszczony, porównywano nie tylko wpływ utleniacza, ale również rodzaju wody zasilającej modele. W tym celu zestawiono wyniki uzyskane dla materiałów z SUW1, zasilanej stabilną chemicznie wodą podziemną, pochodzącą z naturalnej infiltracji, z materiałami z SUW2 zasilanej wodą powierzchniową po sztucznej infiltracji, charakteryzującą się obniżoną stabilnością chemiczną. Zawartość rozpuszczonego tlenu była wyższa w wodzie z SUW1 (8 – 9 mgO₂/L) w porównaniu z wodą z SUW2 (6 – 8 mgO₂/L). W obu przypadkach na powierzchni PE odnotowano zmiany degradacyjne, jednak o znacznie mniejszym stopniu zaawansowania niż w przypadku działania O₃, ClO₂ czy chloru (Rys. 31C i D), co zostało potwierdzone za pomocą spektroskopii ATR-FTIR (Rys. 32). Nie zanotowano też istotnych różnic związanych z różną stabilnością chemiczną wód pozostających w kontakcie z tworzywem, co wskazuje na odporność rur PE na działanie wód o obniżonej stabilności.



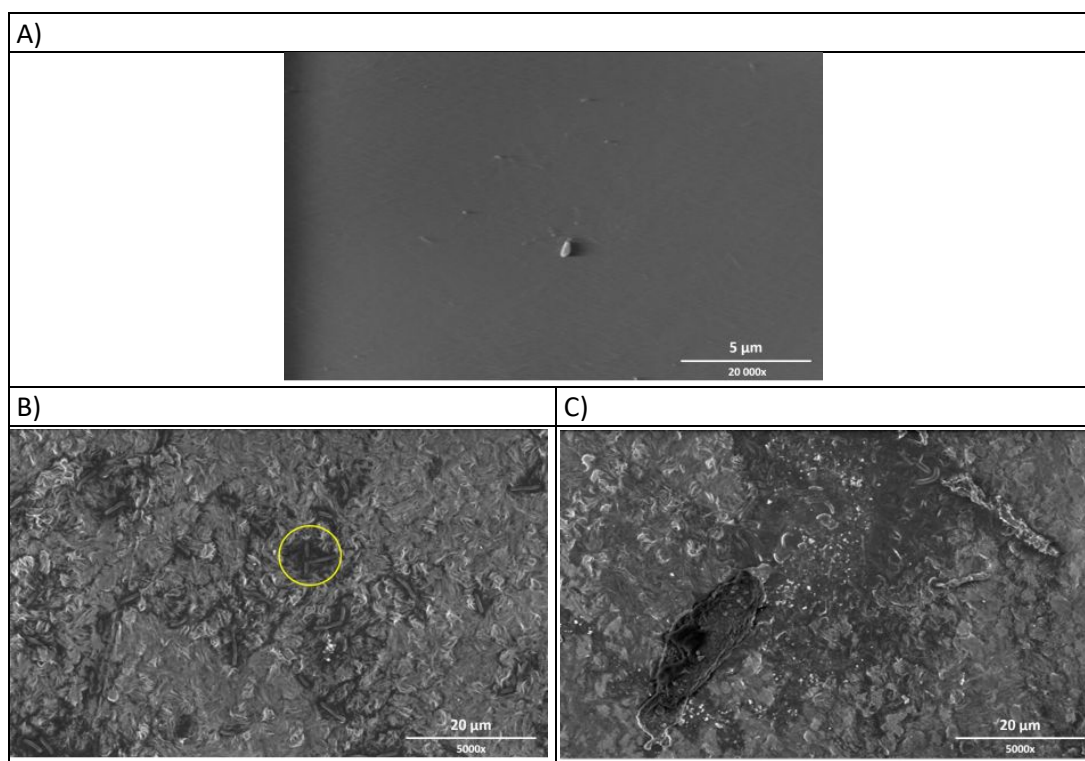
Rys. 32. Zmiany w strukturze chemicznej PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ozon (O_3) oraz tlen rozpuszczony (O_2) w zależności od czasu kontaktu oraz dawki

6.2.2. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału

Badania dotyczące wpływu wody o różnej temperaturze na powierzchnię rur polietylenowych, dostarczyły informacji na temat odporności tego materiału na warunki użytkowania tworzywa. Kontakt z wodą o temperaturze 60 °C, spowodował intensywną degradację materiału już po tygodniu kontaktu, co świadczy o niskiej odporności badanych rur PE na kontakt z wodą ciepłą. Natomiast w przypadku kontaktu z wodą o temperaturze 15 °C przez okres 6 tygodni, zaobserwowano powolny proces degradacji warstwy powierzchniowej (Rys. 33B). Obserwowane zmiany mogą być konsekwencją fizycznego procesu zużywania się przeciwutleniaczy na powierzchni materiału i prowadzić do powstawania uszkodzeń, określanych jako kruche-mechaniczne, będących wynikiem pojedynczego pęknięcia [335]. Proces ten przyspieszał, a zmiany na powierzchni narastały wraz ze wzrostem temperatury do 30 °C (Rys. 33C), co może mieć istotne znaczenie w przypadku eksploatacji sieci dystrybucyjnych zasilanych uzdatnioną wodą powierzchniową, której temperatura zmienia się w cyklach rocznych i może okresowo przekraczać nawet 25 °C.

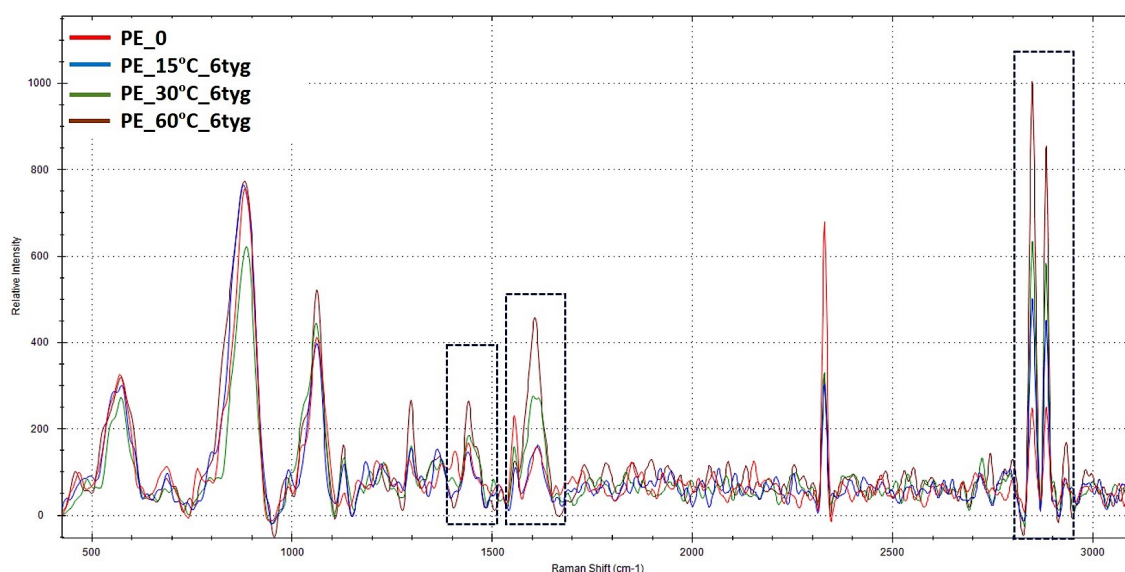
Ponadto, na obrazach SEM zaobserwowano komórki bakteryjne, które rozpoczęły proces kolonizacji defektu w warstwie powierzchniowej zaledwie po 6 tygodniach eksperymentu

przefektowanego w 15 °C (bez dezynfekcji, woda wysokiej czystości) (Rys. 33B), co wskazuje na uwalnianie z PE rozpuszczonych związków organicznych stanowiących pożywkę dla mikroorganizmów. Coraz bardziej porowata struktura, współistniejąca z dostępnością substancji odżywczych stanowi doskonałe podłoże do rozwoju biofilmów, co potwierdzono nie tylko w niniejszych badaniach, ale jest coraz częściej opisywane w literaturze [10,341].



Rys. 33. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na wodę o temp. 15 °C przez 6 tygodni (zaznaczono komórki bakteryjne, brak dezynfekcji), C) po ekspozycji na wodę o temp. 30 °C przez 6 tygodni

Podobnie jak w przypadku działania utleniaczy, po kontakcie z wodą o podwyższonej temperaturze w badaniach spektroskopowych odnotowano obniżenie odporności materiału związane z degradacją warstwy powierzchniowej. Efekt ten narastał wraz ze wzrostem temperatury. Na zaprezentowanych na Rys. 34 widmach Ramana, wyraźnie widoczny jest wzrost intensywności charakterystycznych pasm związanych z obecnością grup CH_2 oraz $\text{C}=\text{C}$. Badacze wskazują również na towarzyszące procesowi degradacji zjawisko utleniania materiału z wytworzeniem powierzchniowych grup karbonylowych. Tworzenie tych grup podczas termicznego starzenia PE w warunkach tlenowych zostało opisane w literaturze [342], jednak autorzy badali proces w warunkach bezwodnych i przy znacznie wyższych temperaturach. W niniejszych badaniach nie udało się zaobserwować tego zjawiska, co może wynikać ze zbyt krótkiego czasu prowadzenia eksperymentu i/lub zbyt niskiej temperatury. Jednak wszystkie opisane zmiany potwierdzają słuszność zaleceń dotyczących stosowania rur PE w temperaturze poniżej 60 °C [335].



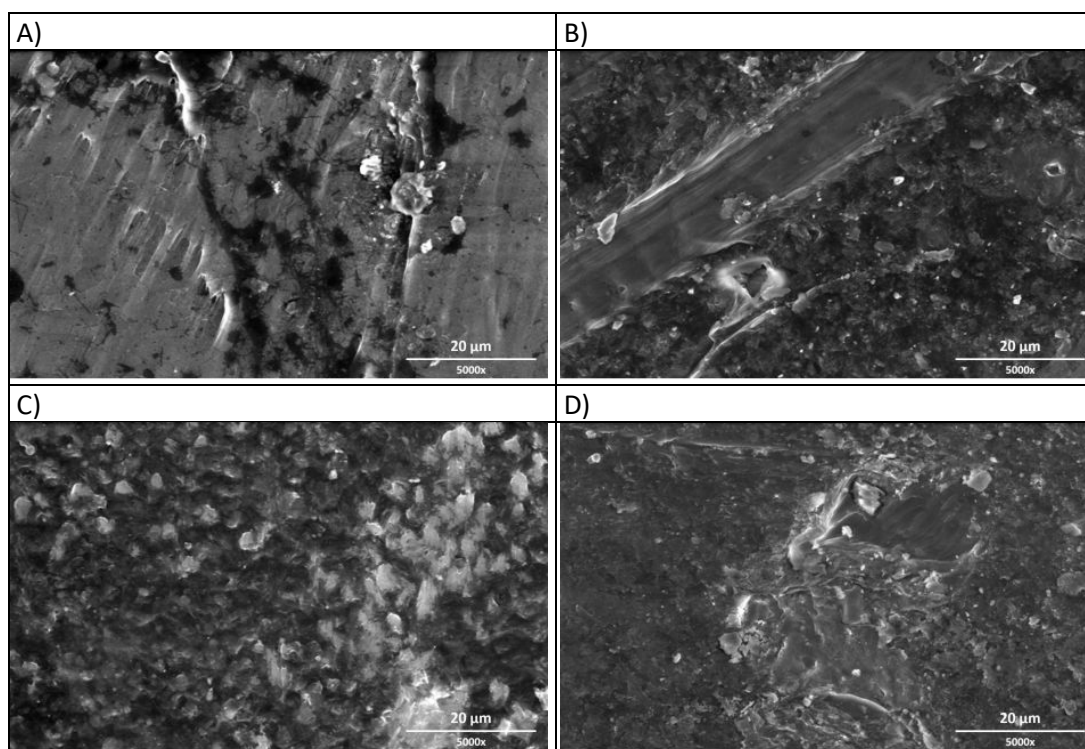
Rys. 34. Zmiany w strukturze chemicznej PE w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze (15/30/60 °C) przez 6 tygodni

6.2.3. Wpływ czasu eksploatacji, średnicy i warunków hydraulicznych

W celu określenia dynamiki procesów, prowadzących do powstawania uszkodzeń rur dystrybucyjnych wykonanych z PE, fragmenty tworzyw pobranych z przepływowych modeli badawczych i rzeczywistej sieci dystrybucyjnej poddano analizom, umożliwiającym ocenę wpływu czasu eksploatacji oraz średnicy na przebieg procesu starzenia tworzywa.

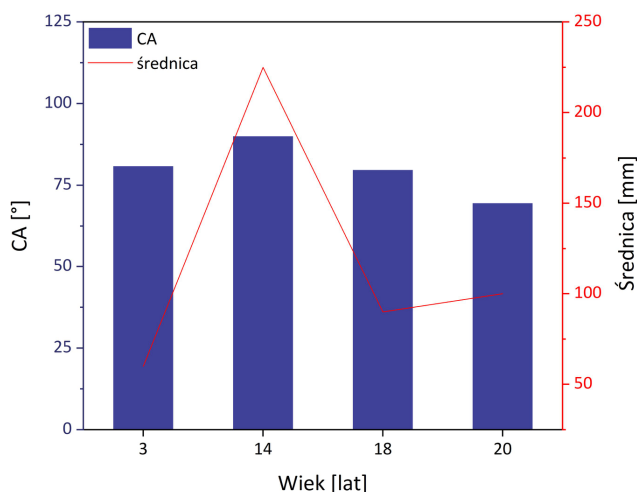
6.2.3.1. Zmiany morfologii powierzchni

Szczegółowa analiza mikroskopowa testowanych materiałów potwierdziła obecność licznych złuszczeń, pęknięć i ubytków na powierzchni PE spowodowanych postępującymi procesami degradacyjnymi, co zostało już opisane w rozdziale 6.2.1.1, str. 116. Co więcej, zgromadzony materiał badawczy potwierdził, że proces degradacji PE jest silnie zależny od czasu eksploatacji, na co wskazuje narastanie liczby różnego rodzaju uszkodzeń i zwiększający się potencjał uwalniania drobin mikroplastiku (Rys. 35).



Rys. 35. Zmiany morfologii powierzchni wycinków rzeczywistych rur PE o różnym czasie eksploatacji w sieci wodociągowej: A) 3 lata, B) 4 lata, C) 13 lat, D) 18 lat

Stopniową utratę jednorodności strukturalnej oraz wzrost chropowatości powierzchni potwierdzono poprzez pomiar kąta zwilżania (Rys. 36), którego wartość sukcesywnie zmniejszała się wraz z wydłużeniem okresu eksploatacji rury, z $98,3^\circ$ dla nowego materiału do $69,5^\circ$ dla rur pracujących w sieci 20 lat. Szczególnie wyraźny wzrost zwilżalności powierzchni odnotowano dla rur o małych średnicach (< 100 mm), co wskazuje na bardziej zaawansowane uszkodzenia struktury materiału w porównaniu z przewodami o większych przekrojach. Ponadto zaobserwowano, że już w pierwszym okresie eksploatacji następuje gwałtowny spadek CA, którego wartość dla rur PE o średnicy 63 mm po 3 latach eksploatacji obniżyła się do wartości $80,8^\circ$. W kolejnych latach wartość CA nadal spadała, jednak już nie tak gwałtownie. W przypadku rur o większych średnicach wzrost porowatości następował znacznie wolniej, o czym świadczy $CA = 90^\circ$ wyznaczone dla rury o średnicy 225 mm po 14 latach użytkowania w sieci wodociągowej (Rys. 36). Zaobserwowane zmiany we wszystkich przypadkach potwierdzają wzrost chropowatości i porowatości powierzchni PE, co sprzyja większemu zwilżaniu poprzez ułatwioną penetrację cieczy oraz zwiększoną powierzchnię kontaktu międzyfazowego, przy czym dotyczy to głównie przewodów wodociągowych o małych średnicach, znajdujących się na końcach sieci rozdzielczych, a więc najbliżej kranów konsumenckich.



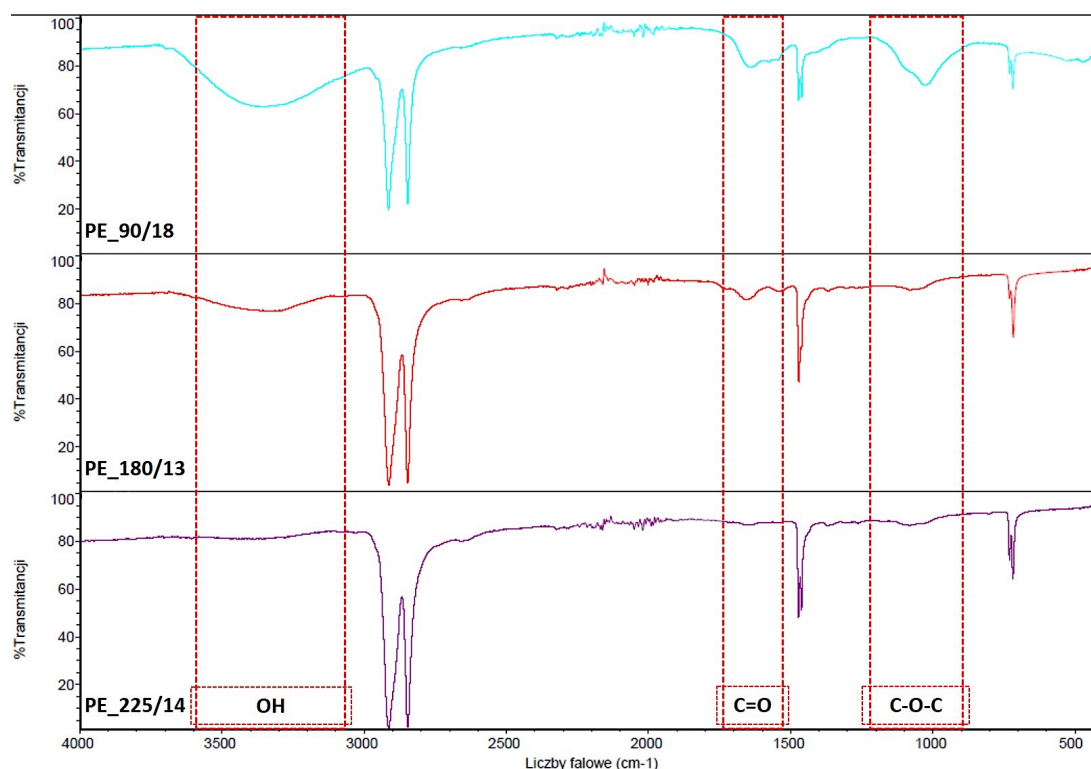
Rys. 36. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od wieku i średnicy wycinków rzeczywistych rur PE

6.2.3.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Analiza widm uzyskanych dla badanych wycinków rzeczywistych, dostarczyła więcej informacji na temat procesu starzenia rur polietylenowych w wyniku eksploatacji w sieciach wodociągowych. Wyniki potwierdziły związek między czasem użytkowania a stopniem degradacji materiału. Co więcej, dostarczyły informacji na temat zależności stopnia zniszczenia materiału od średnicy rury. Zmiany obserwowane za pomocą technik spektroskopowych były analogiczne do tych obserwowanych podczas badań laboratoryjnych oraz modelowych. Długoletnie bytowanie w sieciach zaopatrzenia w wodę pitną, skutkowało powstawaniem nowych pasm na widmach ATR-FTIR, związanych z obecnością grup karbonylowych w zakresach $1550 - 1800\text{ cm}^{-1}$, co sygnalizowano w rozdziale 6.2.1.2, str. 123, ale także pasm w zakresach $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ (OH) i $900 - 1180\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) (Rys. 37). Intensywność pasm charakterystycznych dla grup zawierających tlen wzrastała wraz z czasem eksploatacji i była szczególnie widoczna dla rur o małych średnicach. Generowanie grup karbonylowych w efekcie utleniania i rozszczepiania łańcucha polimerowego, skutkuje m.in. powstawaniem biodegradowalnych ketonów i kwasów karboksylowych [326], których migrację z PE potwierdzono w rozdziale 6.5.2, str. 175. Sygnały grup karbonylowych odnotowano na widmach wszystkich badanych rur, będących w początkowej fazie eksploatacji (niezależnie od przekroju). Zaobserwowano jednak, że w przypadku małych średnic intensywność sygnałów narasta wraz z wydłużeniem czasu pracy w sieci, podczas gdy dla rur o dużych przekrojach zmiany degradacyjne zachodzą zdecydowanie wolniej. Może to być wynikiem wysokiego natężenia przepływu wody, utrudniającego rozwój biofilmów na ścianach rur. W przewodach o małych średnicach, gdzie notuje się znacznie niższe intensywności przepływu, a nawet okresowe stagnacje (np. w godzinach nocnych) może

dochodzić do rozwoju biofilmów bakteryjnych, których obecność i aktywność życiowa może przyczyniać się do pogłębiania stopnia degradacji PE.

Obecność pasm w zakresie $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, przypisywana obecności grupy OH, jest najprawdopodobniej związana z opisywanym wcześniej wzrostem chropowatości PE, a także wypłukiwaniem dodatków z głębszych warstw tworzywa, co skutkuje tworzeniem się pustych przestrzeni między łańcuchami polimerowymi i formowaniem struktury przypominającej gąbkę, która ułatwia zarówno migrację/dyfuzję wody do głębszych warstw tworzywa, jak również dyfuzję domieszek tworzywa i przenikanie zanieczyszczeń ze środowiska zewnętrznego do wody [38,80,107,133,138]. Z kolei pojawienie się szerokiego pasma z maksimum przy $1010 - 1030\text{ cm}^{-1}$, przypisywanego obecności grupy eterowej [322,326], świadczy o rozszczepianiu wiązań budujących szkielet polimeru. Pasma to jest szczególnie dobrze widoczne dla rur o małych średnicach i długim okresie eksploatacji. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z doniesieniami literaturowymi, których autorzy postulują znacznie większą podatność na degradację rur o małej średnicy w porównaniu z rurami o dużych przekrojach, powodowaną mniejszą grubością ścian i mniejszą odpornością na ciśnienie panujące w rurociągu [335].

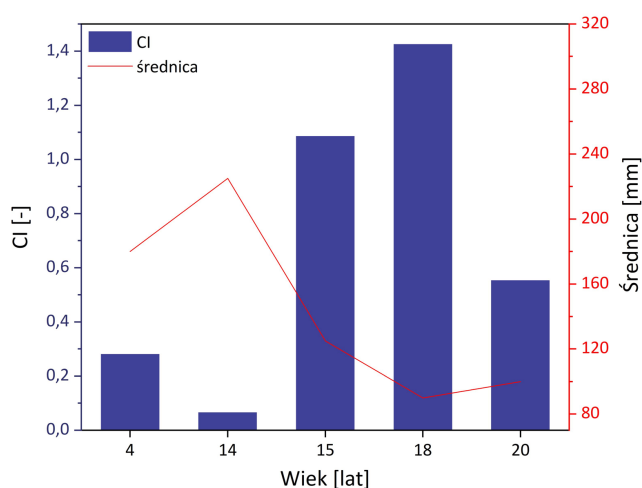


Rys. 37. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PE w zależności od średnicy oraz czasu eksploatacji w sieci wodociągowej

Nieco inaczej proces starzenia przebiegał w rurach o mniejszym stopniu degradacji (krótszym okresie eksploatacji i/lub większych średnicach) (Rys. 37). W takich przypadkach notowano głównie zmiany intensywności i szerokości pasm pochodzących od drgań

rozciągających i zginających grup CH_2 budujących łańcuch polimeru [311,321,322,343]. Ich intensywność rosła na skutek narastania zaburzeń krystaliczności w strukturze polimeru, co w konsekwencji prowadziło do wzrostu amorficzności PE powodującego zwiększenie zdolności wiązania wody oraz wzrostu kruchości materiału [322,335].

Indeks karbonylowy (CI), wyznaczony na podstawie analizy widm w podczerwieni metodą ATR-FTIR, jednoznacznie potwierdził postępujące w czasie procesy degradacji oksydacyjnej w strukturze polietylenu (PE). Zaobserwowano wyraźny wzrost wartości CI wraz z wydłużającym się okresem eksploatacji rur, co koreluje z narastającym stopniem utlenienia materiału. W przypadku rur o dużych średnicach, wartości indeksu mieściły się w przedziale 0,067 – 0,281, co wskazuje na ograniczony zakres degradacji powierzchniowej. Natomiast dla rur o mniejszych przekrojach, eksploatowanych przez 18 lat, odnotowano znacząco wyższe wartości CI, sięgające do 1,426, co świadczy o zaawansowanym utlenieniu i intensyfikacji procesów degradacyjnych (Rys. 38). Uzyskane wyniki są porównywalne z opisywanymi w literaturze wartościami CI, wyznaczonymi dla rur HDPE poddanych długoterminowemu starzeniu w obecności środków dezynfekcyjnych, wynoszącymi od 0,936 do 1,630 [220]. Co więcej, otrzymane rezultaty wskazują na wyraźną zależność pomiędzy średnicą rury a intensywnością starzenia chemicznego, bowiem mniejsze średnice sprzyjają szybszemu i bardziej zaawansowanemu utlenianiu struktury polimerowej.



Rys. 38. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od średnicy wycinków rzeczywistych rur PE

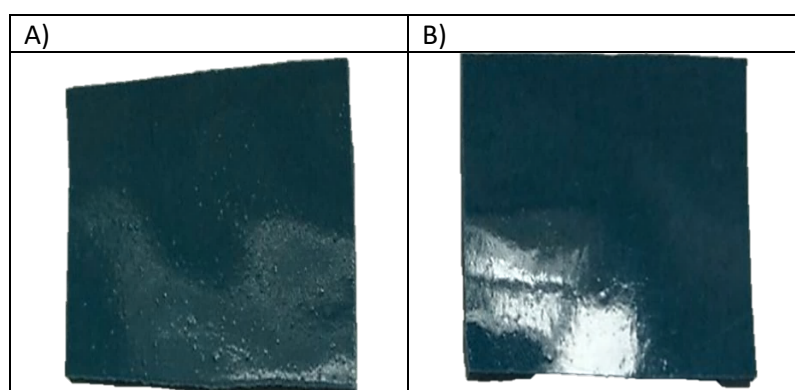
6.3. Zmiany w strukturze powłok polimocznikowych

Rozwój technik bezwykopowej renowacji rur wodociągowych determinuje konieczność poszukiwania materiałów powłokowych o cechach umożliwiających ich zastosowanie w instalacjach służących do transportu wody pitnej. W niniejszej dysertacji przedstawiono badania porównawcze dotyczące wpływu eksploatacji na przebieg procesu starzenia dwóch powłok

polimocznikowych, uzyskiwanych z tych samych komponentów, a różniących się sposobem mieszania nanoszonej masy oraz jej natrysku. W dalszej części opisu materiały te odróżnia się od siebie stosując oznaczenia PMS dla materiału pierwotnego oraz PMN dla materiału po wprowadzeniu modyfikacji.

6.3.1. Porównanie PMS i PMN

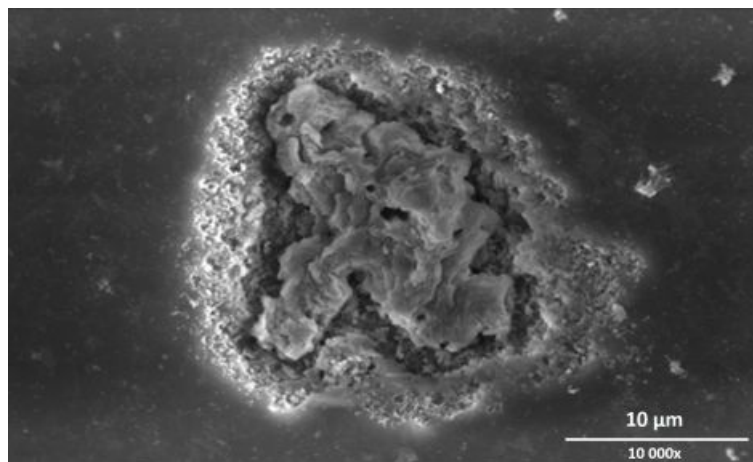
Testowane w badaniach okładziny polimocznikowe otrzymywane były przy wykorzystaniu tych samych komponentów (rozdz. 2.3, str. 83). Do wzmocnienia tworzywa wykorzystano włókna bazaltowe, jednak ich zawartość w żywicy, jak również ilość i rodzaj substancji dodatkowych nie została ujawniona przez producenta. Okładzina pierwotna – PMS – o barwie niebieskiej, charakteryzowała się niewielką elastycznością i umiarkowanym połyskiem. Podczas oceny makroskopowej na jej powierzchni zaobserwowano bardzo liczne, drobne zagłębienia o charakterze dziurek (Rys. 39), natomiast w przekroju materiału widoczne były puste przestrzenie (struktura „gąbki”). Z kolei, materiał po modyfikacji mieszania i natrysku – PMN - w ocenie makroskopowej różnił się od PMS znacznie gładszą powierzchnią oraz większym połyskiem (Rys. 39), a w jego przekroju nie zaobserwowano gąbczastej struktury. Niepokój wzbudzała jednak jego ograniczona elastyczność i zwiększona kruchość w porównaniu z PMS.



Rys. 39. Różnice w wyglądzie powierzchni fragmentów nowych żywic polimocznikowych w skali makroskopowej: A) PMS i B) PMN

Ocena mikroskopowa powierzchni obu powłok uwidoczniała dodatkowe różnice. Na obrazach SEM uzyskanych dla PMS widoczne były liczne nierówności/drobinki, których obecność jest typowa dla powłok polimocznikowych [293] (Rys. 42A str. 139). Z kolei, powierzchnia PMN charakteryzowała się większą jednorodnością i znacznie mniejszą liczbą pierwotnych defektów powierzchniowych (Rys. 42D str. 139). Jednak uwagę zwracały nierównomiernie rozłożone specyficzne grudki uwiecznione w odseparowanych przestrzeniach, powodujące brak ciągłości materiału (Rys. 40). Drobinę tę, to najprawdopodobniej, fragmenty źle

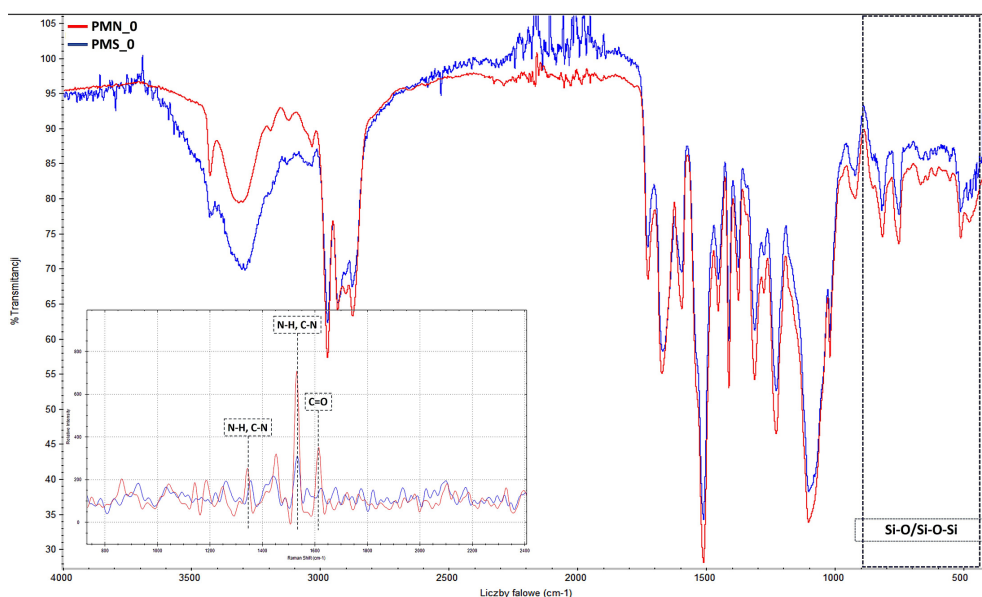
wymieszanego lub błędnie przygotowanego komponentu, które nie uległy włączeniu do struktury żywicy.



Rys. 40. Defekt powierzchniowy w postaci grudki powstały w wyniku błędu w procesie mieszania żywicy polimocznikowej PMN

W celach porównawczych przeprowadzono analizę spektroskopową obu materiałów. Przy wykorzystaniu ATR-FTIR potwierdzono analogiczny skład chemiczny powłok (Rys. 41) (szczegółowy opis w rozdz. 6.3.4.2, str. 146). Z kolei, interpretacja widm Ramana polimoczników była utrudniona ze względu na brak możliwości odniesienia do danych literaturowych. W konsekwencji, na potrzeby niniejszej pracy dokonano selekcji pasm, które przyjęto za charakterystyczne dla polimocznika. Są to pasma pochodzące od grup C-N, N-H, C=O, które obserwowane są przy przesunięciu wynoszącym odpowiednio 1345 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} oraz 1615 cm^{-1} [344] (Rys. 41).

Uzyskane dane spektroskopowe wykazały, że PMN charakteryzowała się bardziej uporządkowaną strukturą chemiczną niż PMS, w przypadku której odnotowano występowanie wiązań o różnych długościach i geometrii, wskazujące na nieuporządkowaną i amorficzną strukturę polimeru (Rys. 41) [295,345]. Na widmach ATR-FTIR obu żywic widoczne były również sygnały pochodzące od ugrupowań zawierających w strukturze krzem (Si-O, Si-O-Si) (Rys. 41), co potwierdza obecność wzmacniających strukturę powłok włókien bazaltowych, przy czym większą intensywność pasm odnotowano dla PMN, co najprawdopodobniej związane jest ze zwiększeniem wsadu bazaltowego przez producenta na etapie modyfikacji.



Rys. 41. Różnice w strukturze chemicznej żywic polimocznikowych (PMS i PMN) przed ekspozycją na czynniki starzeniowe

6.3.2. Wpływ środków dezynfekcyjnych zawierających chlor

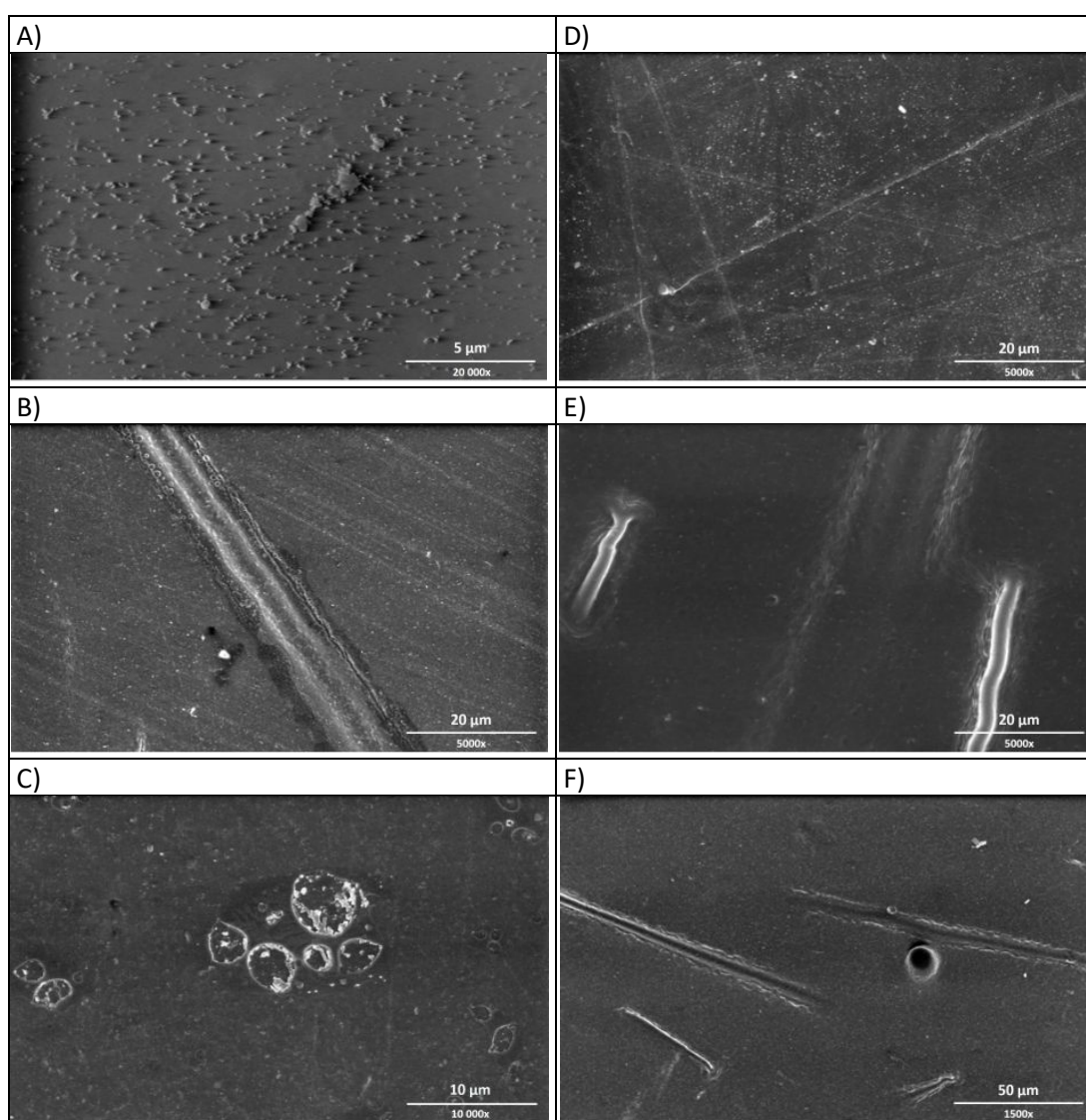
6.3.2.1. Zmiany morfologii powierzchni

Podobnie jak w przypadku PE i PVC, okładziny polimocznikowe testowano w warunkach stresowych i technologicznych pod kątem odporności na środki dezynfekcyjne. Efekty oddziaływania na żywice NaClO i ClO₂ były widoczne już w skali makroskopowej. Ekspozycja na utleniacze, niezależnie od dawki i czasu kontaktu powodowała zmianę barwy tworzywa z niebieskiej na zielonkawą, co można określić jako żółtknięcie. Dodatkowo, powierzchnia obu żywic ulegała wyraźnemu zmatowieniu, co uwidaczniało liczne nierówności wyglądające jak bardzo drobne grudki. Obserwowane zmiany w wygładzie materiału były intensywniejsze po kontakcie tworzyw z NaClO.

W skali mikroskopowej na całej powierzchni PMS i PMN widoczne były liczne drobinki o wymiarach znacznie poniżej 1 mm (Rys. 42). Ekspozycja na środki dezynfekcyjne, już po 24 h kontaktu, spowodowała pojawienie się znaczących zmian w wyglądzie powierzchni obu żywic. W przypadku PMS po kontakcie z utleniaczami o stężeniu 5 mg/L zaobserwowano uszkodzenia powierzchni, które z czasem będą skutkować wysuwaniem się włókien bazaltowych, a także uchwycono zagłębienia będące konsekwencją „otwarcia” się uwieczonych w polimerze pęcherzyków gazowych (Rys. 42B i C), co w znacznie mniejszym stopniu można było zaobserwować dla PMN. W zasadzie na powierzchni wszystkich analizowanych fragmentów PMN po ekspozycji na środki dezynfekcyjne widoczne były wyraźnie zarysowujące się włókna bazaltowe, które co prawda nie były uwalniane do wody, jednak należy pamiętać, że czas kontaktu tworzywa z roztworami był stosunkowo krótki, a eksperyment prowadzono w warunkach

statycznych. Ilość i głębokość uszkodzeń powodowanych działaniem NaClO i ClO_2 zwiększała się wraz ze wzrostem dawki i czasu kontaktu.

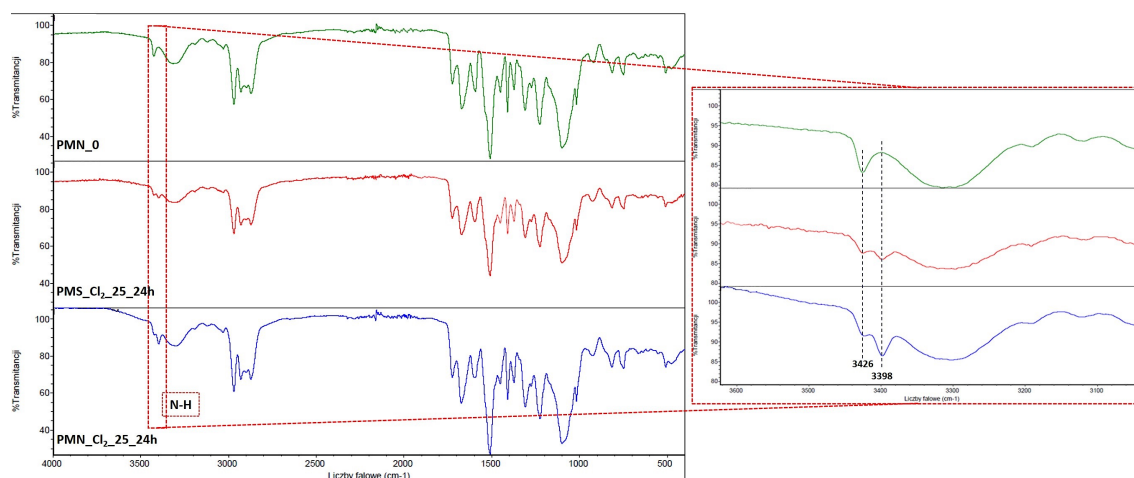
Analogiczne, do zaobserwowanych w warunkach laboratoryjnych, uszkodzenia stwierdzono na powierzchni PMS i PMN naniesionych na powierzchnię rur testowanych w półtechnicznych układach badawczych, zasilanych zawierającą chlor resztkowy wodą uzdatnioną. W tym przypadku mniejsze uszkodzenia obserwowano dla powłoki PMN, co wskazuje na wzrost jej odporności na czynniki utleniające w odniesieniu do PMS, związany z zastosowanymi modyfikacjami. Z drugiej strony, niska odporność obu powłok na działanie środków dezynfekcyjnych, na których długotrwałe oddziaływanie powinny być odporne wszystkie tworzywa sztuczne przeznaczone do dystrybucji wody pitnej, jest bardzo niepokojąca.



Rys. 42. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w wyniku kontaktu z wodą zawierającą chlor rozpuszczony w warunkach laboratoryjnych w zależności od dawki oraz czasu kontaktu: A) nowy materiał PMS, B) PMS po ekspozycji na $5 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ (24 h), C) PMS po ekspozycji na $5 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ (96 h), D) nowy materiał PMN, E) PMN po ekspozycji na $25 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ (24 h), F) PMN po ekspozycji na $25 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ (48 h)

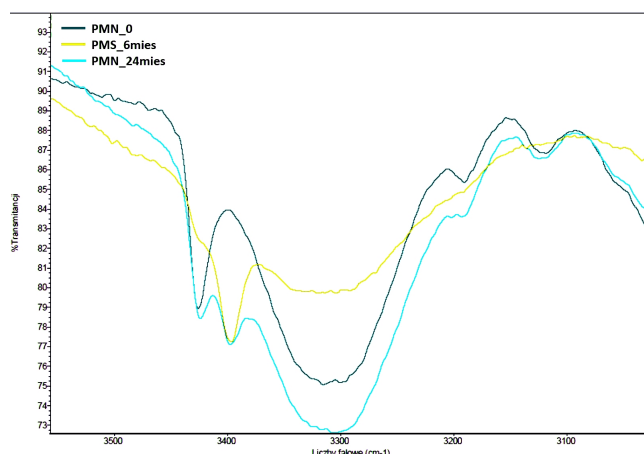
6.3.2.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Zmianom wyglądu powierzchni obu materiałów, towarzyszyły zmiany w strukturze chemicznej (Rys. 43), co szczególnie wyraźnie widoczne było na widmach ATR-FTIR w obszarze pochodzącym od grup aminowych ($3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$). Efektem działania dezynfektantów było uwytłuszczenie mikrofazowej separacji charakterystycznych dla polimocznika segmentów miękkich oraz twardych [346]. W przypadku obu materiałów zaledwie 24-godzinny kontakt z roztworem utleniacza o stężeniu 25 mg/L powodował rozszczepienie pasma pochodzącego od grupy aminowej (powstanie pasm ok. 3426 cm^{-1} oraz ok. 3398 cm^{-1}) na skutek zmiany otoczenia chemicznego części grup funkcyjnych. Pasma należące do niezwiązanych grup aminowych oraz tych połączonych przez nieuporządkowane wiązanie wodorowe pochodzą z miękkiej fazy lub obszarów międzyfazowych, charakteryzujących się wyższą energią i występują w zakresie $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Natomiast uporządkowane wiązania wodorowe, które mają równą długość powstają w regionach segmentów twardych, a przypisane im pasma ulegają przesunięciu do niższych wartości w zakresie $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ [280,347]. Rozszczepienie pasma grupy aminowej wskazuje na degradację wiązań wodorowych w segmentach miękkich polimocznika (Rys. 43).



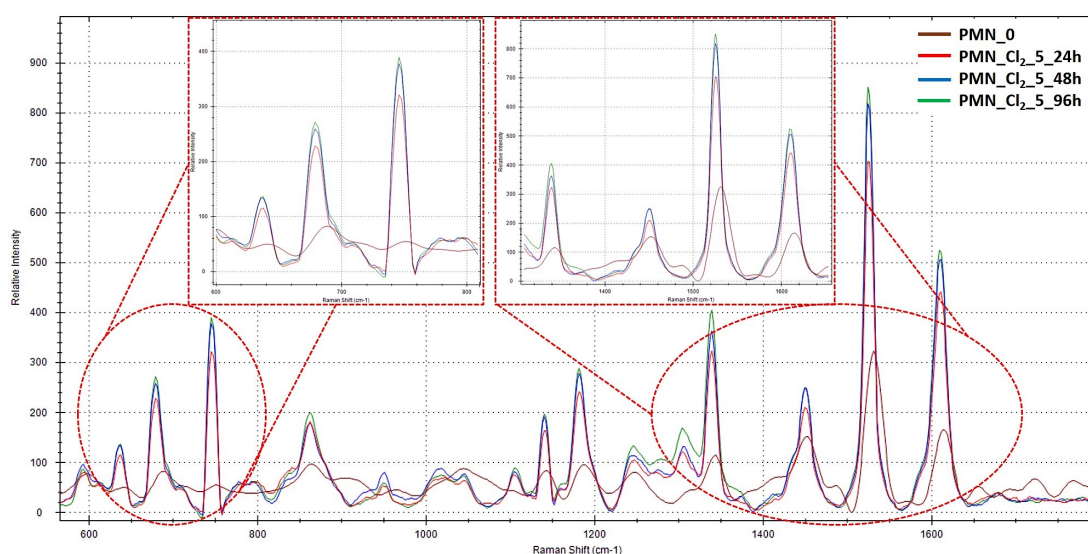
Rys. 43. Zmiany w strukturze chemicznej PMN i PMS z uwytłuszczeniem mikrofazowej separacji w wyniku działania środków dezynfekcyjnych ($25 \text{ mgCl}_2/\text{L}$, 24 h) w warunkach laboratoryjnych

W przypadku fragmentów materiałów pobranych ze stacji badawczych, poddanych stałej ekspozycji na niskie dawki NaClO , analiza zachowania sygnałów w zakresie $3380 - 3440 \text{ cm}^{-1}$ wykazała, że PMN jest materiałem mniej podatnym na degradację, ponieważ na widmach zarejestrowanych po 24 miesiącach eksploatacji nadal obserwowano rozszczepienie piku grup aminowych wskazujące na współistnienie uporządkowanych i nieuporządkowanych wiązań wodorowych, natomiast w przypadku PMS już po 6 miesiącach nie obserwowano tego zjawiska (Rys. 44).



Rys. 44. Zmiany w strukturze chemicznej PMS i PMN w zakresie 3380 – 3440 cm^{-1} w zależności od czasu eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej (0,05 mgCl_2/L)

Uzupełnienie informacji o wpływie utleniaczy na strukturę powłok polimocznikowych stanowił obserwowany wzrost intensywności pasm, pochodzących od grup C-N, N-H, C=O na widmach Ramana, pod wpływem wzrastających dawek NaClO i ClO_2 , wskazujący na odślanianie się łańcuchów polimerowych. Dodatkowo, efektem działania na materiał podchlorynu sodu było powstawanie pasm związanych z obecnością wiązań C-Cl oraz N-Cl w zakresie 600 – 800 cm^{-1} (Rys. 45) [344], świadczące o wbudowywaniu chloru w strukturę tworzywa.



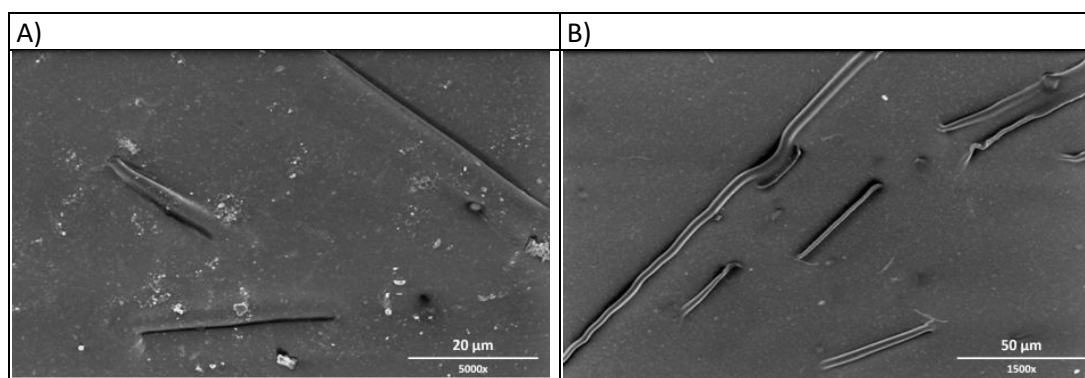
Rys. 45. Zmiany w strukturze chemicznej PMN w warunkach laboratoryjnych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą 5 mgCl_2/L w zależności od czasu

6.3.3. Wpływ temperatury – zmiany morfologii powierzchni oraz w strukturze chemicznej materiału

W cyklu badań laboratoryjnych analizowano również wpływ działania wody o różnej temperaturze (15 °C, 30 °C i 60 °C) na PMS i PMN. Rezultaty eksperymentów wykazały, że już kontakt z wodą o niższej temperaturze (15 °C i 30 °C) powoduje zauważalne zmiany

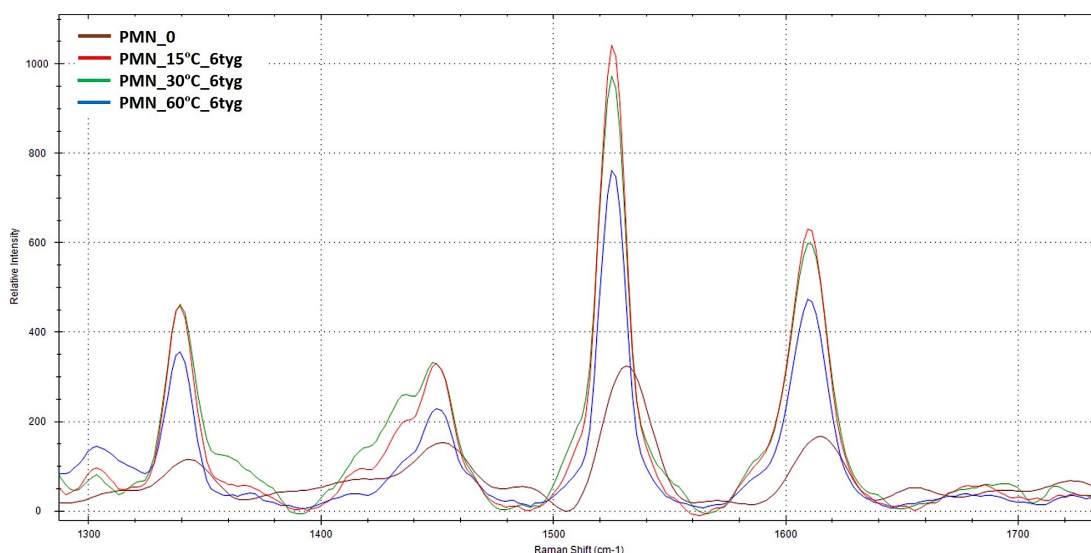
na powierzchni obu materiałów. W przypadku PMS po tygodniu kontaktu odnotowano uszkodzenia wskazujące na powolne rozpuszczanie powłoki, czego efektem było odsłanianie włókien bazaltowych (Rys. 46A). Efekt ten narastał wraz ze wzrostem temperatury i/lub wydłużeniem czasu kontaktu, co w końcowej fazie badań doprowadziło do pęknięcia warstwy żywicy przykrywającej włókna i umożliwiło ich wysunięcie. Takie same zjawiska obserwowano na powierzchni PMN, przy czym zachodziły one znacznie wolniej. Dopiero po 6 tygodniach kontaktu z wodą o temp. 30 °C widoczne było odsłanianie włókien bazaltowych, zlokalizowanych przy powierzchni materiału, bez wyraźnych oznak pęknięcia tworzywa (Rys. 46B).

Po kontakcie z wodą o podwyższonej temperaturze (60 °C) na powierzchni obu materiałów bardzo szybko odnotowano wyraźne uszkodzenia, takie jak głębokie wżery powstające na skutek pęknięcia uwięzionych w materiale pęcherzyków gazu oraz pęknięcie i roztwarzanie warstwy tworzywa pokrywającej przypowierzchniowe włókna bazaltowe, co już po 6 tygodniach prowadziło do ich uwalniania do przesyłanej wody (analogiczne zmiany obserwowano na stacji badawczej dla PMS po kilkumiesięcznym kontakcie z wodą o temp. 8 – 12 °C, co zaprezentowano na Rys. 48C, str. 144). I w tym przypadku, degradacja przebiegała wolniej dla PMN, co potwierdza zasadność wprowadzenia modyfikacji metody nanoszenia powłoki, jednak nie eliminuje problemu związanego z wysokim tempem degradacji tworzywa.



Rys. 46. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) PMS po ekspozycji na 15 °C przez 7 dni, B) PMN po ekspozycji na 30 °C przez 6 tygodni

Destrukcyjny wpływ wody o podwyższonej temperaturze na grupy budujące żywice polimocznikowe potwierdziła analiza widm Ramana, na których wyraźnie widoczne było odsłanianie, a następnie spadek intensywności pasm w obrębie grup tworzących łańcuch główny polimeru, wskazujący na jego degradację. Zmiany te potwierdzają obserwacje mikroskopowe i wskazują na niską odporność polimocznika na podwyższoną temperaturę.



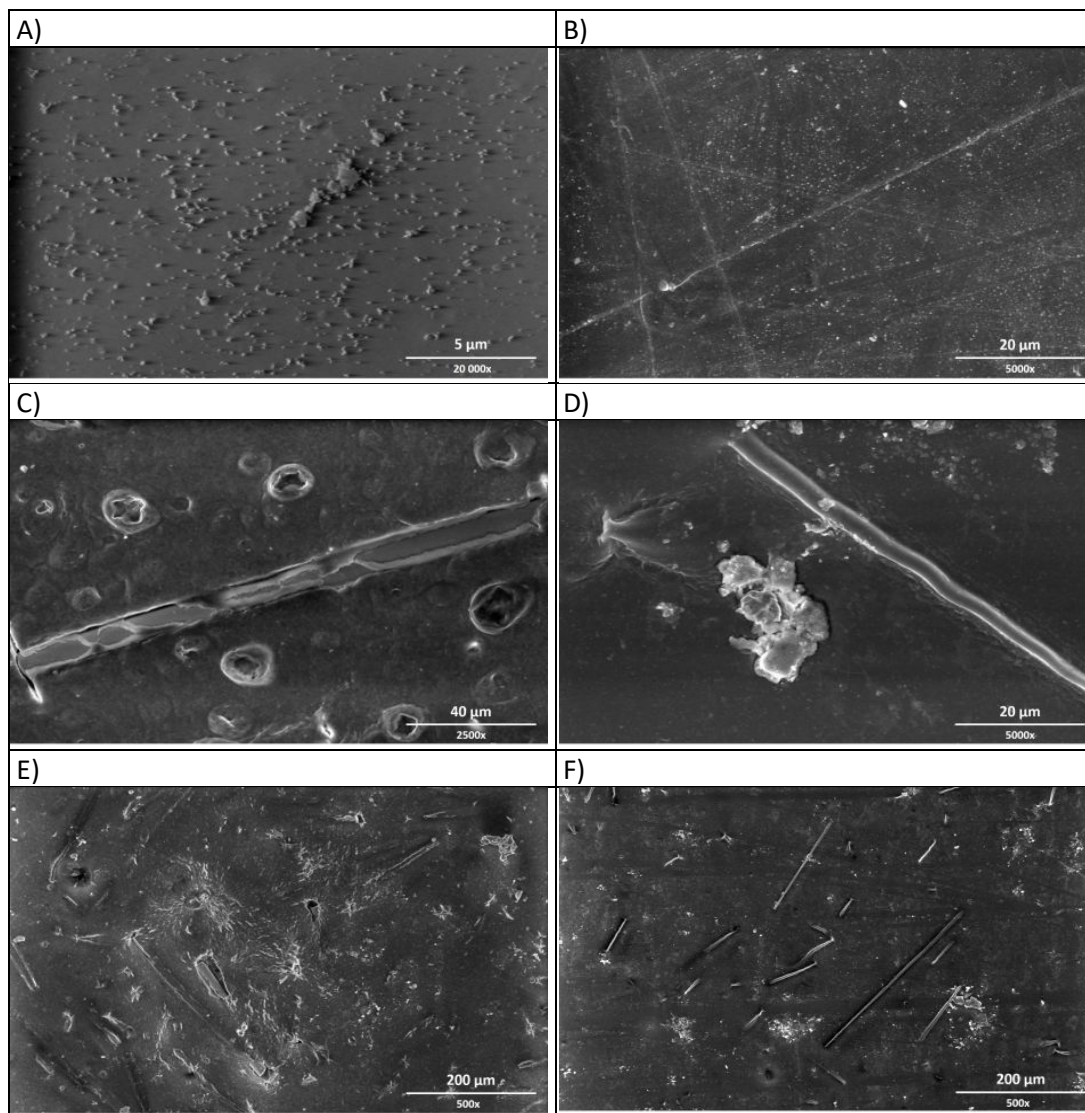
Rys. 47. Zmiany w strukturze chemicznej PMN w zakresie 1300 – 1700 cm⁻¹ w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze (15/30/60 °C) przez 6 tygodni w warunkach laboratoryjnych

6.3.4. Wpływ czasu kontaktu i warunków hydraulicznych

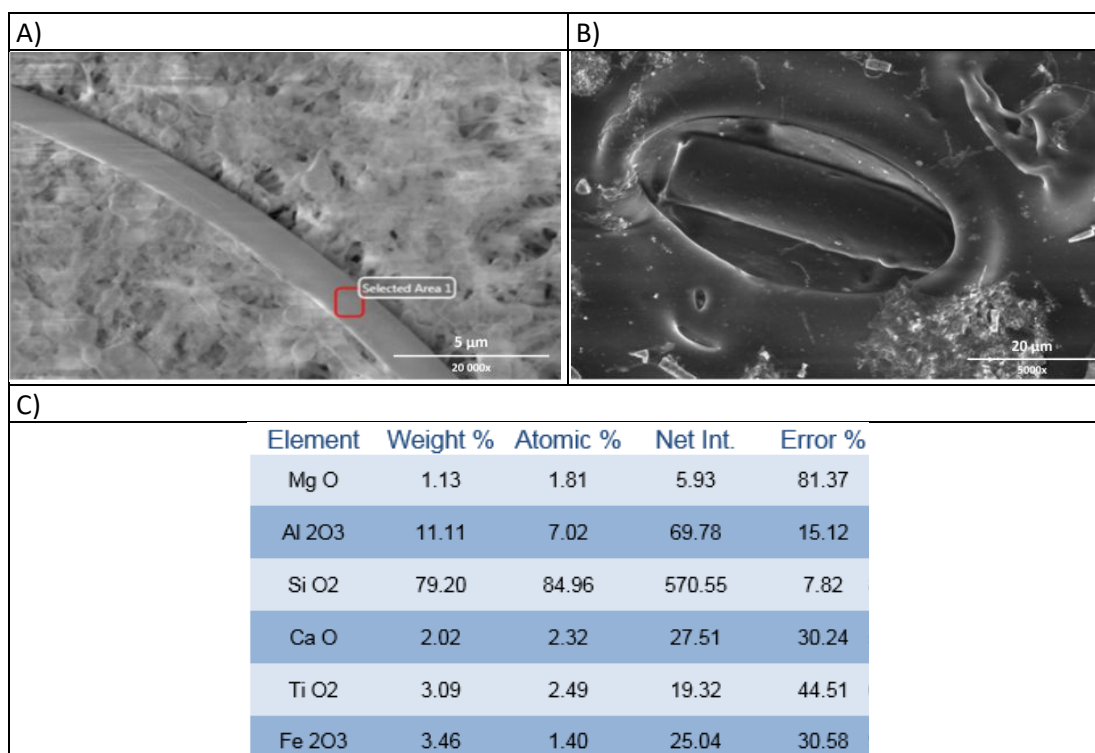
6.3.4.1. Zmiany morfologii powierzchni

Eksploracja PMS i PMN w warunkach zbliżonych do panujących w sieciach dystrybucyjnych powodowała pojawianie się coraz większej liczby uszkodzeń (pęknięcia, złuszczenia i ubytki) na powierzchni powłok (Rys. 48). Podobne zmiany zaobserwował Che i in. [293] analizując wpływ środowiska morskiego na powłokę polimocznikową. Autorzy wnioskowali, że starzenie polimocznika prowadzi do powstawania zmian morfologicznych, powodujących wzrost chropowatości analizowanej powierzchni na skutek zwiększającej się ilości pęknięć. Pomimo obserwacji analogicznych defektów w testowanych powłokach, dynamika ich starzenia była różna. PMS, już w początkowym okresie eksploatacji, charakteryzował się obecnością licznych mikroubytków o kolistym kształcie, będących konsekwencją rozerwania/rozpuszczenia warstwy żywicy otaczającej uwięzione pęcherzyki gazowe (Rys. 48C). Proces ich powstawania mógł być efektem działania ciśnienia wody w rurociągu, erozji kawitacyjnej i/lub tarcia związanego ze stałym przepływem wody. Ilość defektów sukcesywnie zwiększała się z wydłużeniem czasu eksploatacji, co powodowało odłanianie i w dalszym etapie uwalnianie do wody włókien bazaltowych (Rys. 48C i 49B). Dodatkowo, już po roku eksploatacji, na powierzchni PMS widoczne były liczne, pogłębiające się z czasem, podłużne pęknięcia o nieregularnym rozmieszczeniu. Skutkowały one uwalnianiem dłuższych włókien zbrojenia, czemu towarzyszyło łuszczenie się materiału, co w konsekwencji prowadziło nie tylko do zanieczyszczenia wody bazaltem, ale również cząstkami mikroplastiku. Wysuwaniu się zbrojenia z badanych powłok polimocznikowych sprzyjał fakt, że użyte przez producenta włókna charakteryzowały się zróżnicowanymi średnicami i długością, co wskazuje, że nie użyto pełnowartościowego

materiału. Według danych udostępnianych przez krajowych producentów i dostawców tego typu włókien, powinny one mieć od 6 – 10 μm średnicy i 200 μm długości. Proces wysuwania włókien bazaltowych ze starzejącego PMS potwierdzono poprzez ich izolację zarówno z wody płynącej, jak i stagnującej (Rys. 49A i C).



Rys. 48. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej w zależności od czasu eksploatacji: A) nowy PMS, B) nowy PMN, C) PMS i D) PMN po 12 miesiącach eksploatacji, E) PMS i F) PMN po 24 miesiącach eksploatacji

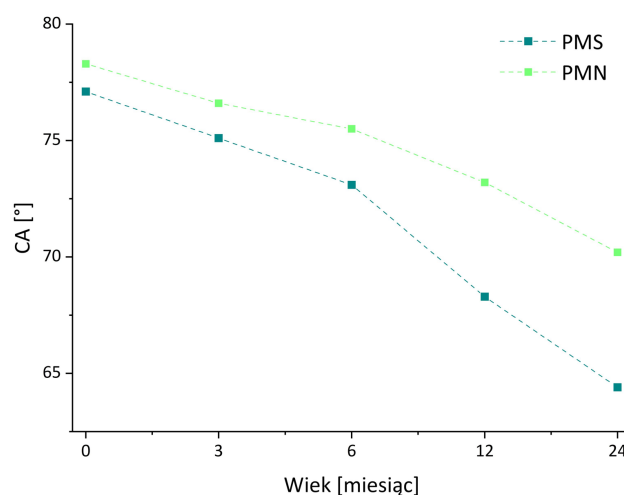


Rys. 49. Włókno bazaltowe wyizolowane z wody po kontakcie z PMS: A) i C) identyfikacja pierwiastkowa, B) proces wysuwania się włókna bazaltowego z defektu na powierzchni PMS

W przypadku PMN, charakteryzującego się znacznie bardziej zwartą i ubogą w uwiecznione pęcherzyki gazowe strukturą, procesy degradacyjne przebiegały znacznie wolniej. Po rocznej eksploatacji na powierzchni tworzywa widoczne były wyraźnie zarysowane włókna bazaltowe, jednak nadal nie obserwowano pęknięć umożliwiających ich uwolnienie z powłoki (Rys. 48D). Wydłużenie pracy stacji o kolejne 12 miesięcy spowodowało pogłębienie uszkodzeń, które na obrazach SEM pokrywały już niemal całą powierzchnię (Rys. 48F). Zdjęcia mikroskopowe PMN wykonane w końcowej fazie eksperymentu, ukazały jednak obecność oderwanych od tworzywa fragmentów polimocznika oraz innych cząstek stałych, wśród których dominowały fragmenty włókien, włókna i skupiska włókien bazaltowych, co wskazuje, że pomimo wolniejszego tempa również modyfikowana powłoka polimocznikowa ulega szybszemu niż zakładano starzeniu i staje się źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej zarówno rozpuszczonymi, jak i stałymi domieszkami.

Pogłębiające się wraz z czasem eksploatacji uszkodzenia powierzchni widoczne na zdjęciach mikroskopowych w istotny sposób wpływają na zwilżalność badanych materiałów. Zebrane rezultaty wskazują, że kąt zwilżania wodą dla badanych powłok stopniowo maleje w czasie eksploatacji (Rys. 50). Pomiary CA dla materiałów przed eksploatacją wskazują na niewielką różnicę w ich zwilżalności ($CA_{PMS} = 77,1^\circ$, $CA_{PMN} = PMN 78,3^\circ$). Niższa niż w przypadku wcześniej opisywanych rur PE oraz PVC, wartość CA żywic jest konsekwencją struktury chemicznej tych materiałów, w której obecne są wiązania spolaryzowane pochodzące od grup C=O oraz C-N.

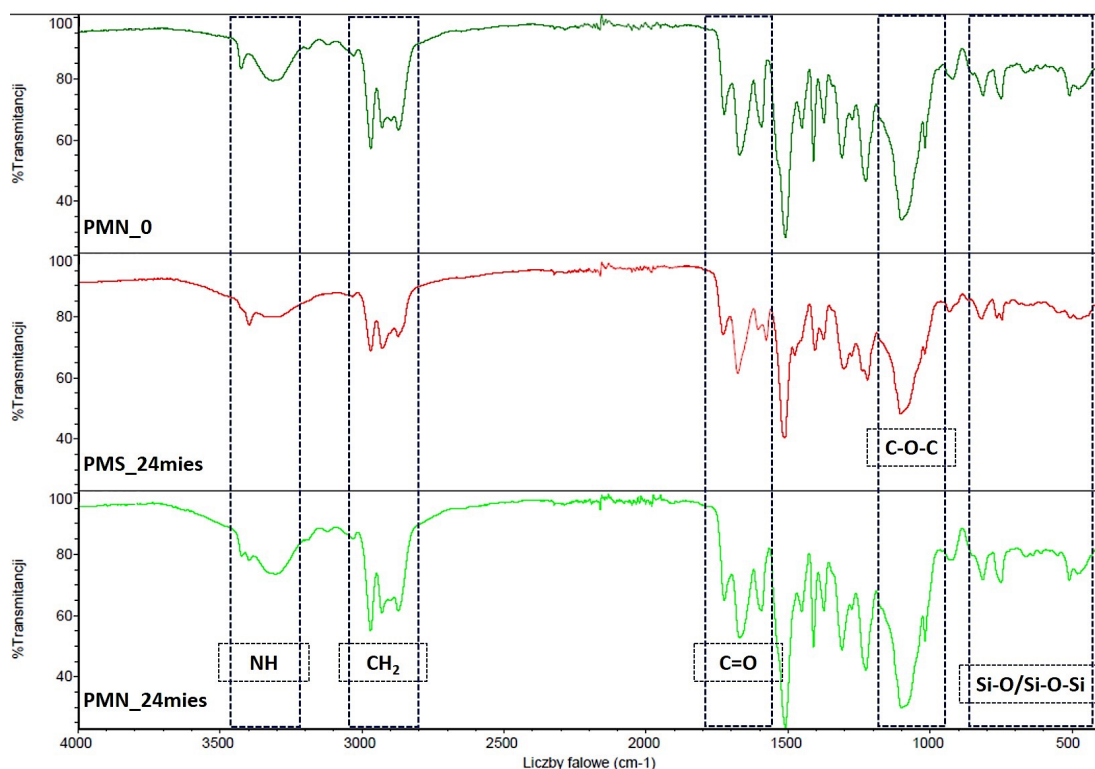
Podczas eksploatacji stacji badawczej odnotowano sukcesywny spadek wartości CA dla obu materiałów, jednak dynamika zmian była różna. W pierwszych 6 miesiącach pracy PMS spadek CA był w zasadzie liniowy, natomiast dalsza eksploatacja materiału spowodowała gwałtowne obniżenie wartości tego parametru do $68,3^\circ$ po roku eksploatacji (Rys. 50), co najprawdopodobniej związane było z intensywnym wysuwaniem się włókien bazaltowych z tworzywa i generowaniem w ich miejscu nowych, dostępnych dla wody zagłębień. Z kolei dla PMN spadek wartości kąta zwilżania miał przebieg niemal liniowy w całym okresie eksploatacji. Różnicę tempa i dynamiki degradacji obu materiałów dobrze ilustruje porównanie wartości CA po 24 miesiącach eksploatacji wynoszących: $64,4^\circ$ dla PMS (spadek o $12,7^\circ$ w stosunku do materiału przed eksploatacją) i $70,2^\circ$ dla PMN (spadek o $8,1^\circ$ w stosunku do nowego materiału), co potwierdza większą odporność PMN na warunki panujące w sieci dystrybucyjnej.



Rys. 50. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od czasu eksploatacji żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej

6.3.4.2. Zmiany w strukturze chemicznej

Długotrwałe narażenie PMS i PMN na czynniki panujące wewnątrz sieci przesyłowej wody pitnej (pozostały środek dezynfekcyjny, natężenie przepływu i ciśnienie wody) spowodowało spadek intensywności pasm obserwowanych na widmach ATR-FTIR w zakresie $3200 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające grup aminowych, szczegółowo opisane rozdziale 6.3.2.2, str. 140), w porównaniu z nowym materiałem (Rys. 51). Po 24 miesiącach eksploatacji efekt ten był znacznie bardziej widoczny dla PMS niż dla zmodyfikowanego PMN, co potwierdza poprawę parametrów użytkowych tworzywa. Jednak, odsłonięte w wyniku utleniania tworzywa grupy aminowe, stanowią łatwo dostępne źródło azotu dla bakterii bytujących na wewnętrznych ścianach rur, co przyczynia się zarówno do zmniejszenia ich zawartości w strukturze materiału, jak i do rozwoju biofilmu.



Rys. 51. Zmiany w strukturze chemicznej żywic polimocznikowych (PMS i PMN) po 24 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej (0,05 mgCl₂/L)

W obszarze charakterystycznym dla występowania drgań rozciągających węglowodorów alifatycznych (2850 – 3000 cm⁻¹) zaobserwowano trzy oddzielne pasma pochodzące od drgań grup w łańcuchach alifatycznych obecnych w strefach przedłużacza łańcucha w segmentach miękkich [282–284,348]. Wyraźnie widoczny na widmach PMS spadek ich intensywności związany jest z rozpadem segmentów miękkich polimeru (Rys. 51). Dodatkowo pasma te ulegają lekkiemu przesunięciu w kierunku wyższych wartości liczb falowych, co sugeruje, że na skutek długotrwałej eksploatacji dochodzi do zrywania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych [293,295].

W wyniku starzenia część grup węglowodorowych przekształca się w wolne rodniki i w następstwie reakcji z tlenem daje rodniki nadtlenkowe, które ze względu na swoją wysoką reaktywność przekształcają się w grupy karboksylowe oraz karbonylowe, z wydzieleniem cząsteczki wody. Powstałe grupy zawierające wiązania C=O, chętnie biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych [295]. Widoczne na widmach PMS i PMN pasma w zakresie 1620 – 1740 cm⁻¹ pochodzą od grupy karbonylowej, która w przypadku powłok polimocznikowych bierze udział we wszystkich reakcjach starzenia [280]. Na zaprezentowanych na Rys. 51 widmach, obszar ten charakteryzuje się zmienną absorpcją, która zależy do stopnia krystaliczności struktury tworzywa, czyli od stosunku liczby segmentów twardych do segmentów miękkich w polimerze [280,349]. W przypadku grup karbonylowych, które chętnie tworzą wiązania wodorowe, możemy również dokonać ich rozróżnienia ze względu na stopień uporządkowania powstałych wiązań.

Grupy z wiązaniem nieuporządkowanym występują przy około 1720 cm^{-1} , natomiast wiązania uporządkowane obserwujemy w zakresie $1630 - 1670\text{ cm}^{-1}$ [295]. W wyniku eksploatacji maksima pasm, zwłaszcza w obszarze uporządkowanym, przesuwają się nieco w kierunku wyższych wartości liczby falowej, co może świadczyć o częściowym rozpadzie wiązań wodorowych w miejscach składających się głównie z grup karbonylowych, czyli w segmentach twardych. Natomiast pasma leżące przy około 1600 cm^{-1} , widoczne wyraźnie na widmach PMS, pochodzą prawdopodobnie od amidu powstałego na skutek degradacji wiązania mocznikowego obecnego w strukturze polimeru [282]. Przekształcenie struktury PMS (i w mniejszym stopniu PMN) skutkujące utworzeniem grup C=O powoduje, że w wyniku dalszych procesów degradacyjnych do wody pozostającej w kontakcie z powłoką polimocznikową migrują m.in. biodegradowalne ketony i alkeny, stanowiące pożywkę dla mikroorganizmów bytujących w wodzie oraz budujących biofilmy na wewnętrznych ścianach rur wodociągowych.

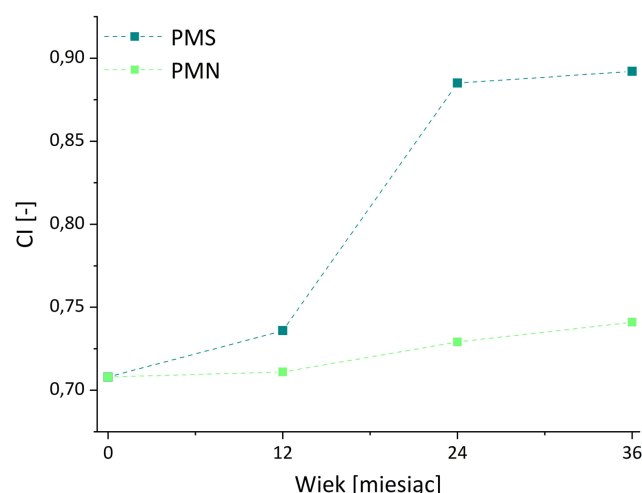
Potwierdzeniem odsłaniania i w dalszym etapie rozpadu głównych łańcuchów tworzywa był również początkowy wzrost, a następnie spadek intensywności sygnałów przy 1100 cm^{-1} , przypisywanych występowaniu ugrupowań eterowych w łańcuchach segmentów miękkich polimocznika oraz przy 2900 cm^{-1} , wiązanych z obecnością grup CH_3 . Wzrost intensywności tych pasm w początkowym okresie eksploatacji PMS (widoczny też na widmach PMN po 24 miesiącach pracy na Rys. 51) może wskazywać na szybki rozpad wiązań mocznikowych i powstawanie ugrupowań eterowych na skutek zachodzenia procesów utleniania powłoki, związane ze stałą ekspozycją na chlor dezynfekcyjny obecny w przesyłanej wodzie [295,350]. W wyniku dalszej eksploatacji, intensywność obu pasm malała (Rys. 51), co można powiązać z utworzeniem grup karbonylowych i karboksylowych. Uwalnianie do wody, pozostającej w kontakcie z PMS i PMN, licznych produktów degradacji polimocznika o charakterze m.in. aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych potwierdzono i opisano w rozdziale 6.5.3 na str. 180.

Na widmach polimoczników w obszarze około 1510 cm^{-1} widoczne są drgania pierwszo i drugorzędowych amin [348]. Badania prowadzone przez Pal [295] nad polimocznikiem sugerowały, że pasmo pochodzące od amin ma maksimum przy 1540 cm^{-1} , jednak ze względu na różnice w rodzaju zastosowanych komponentów i sposobie syntezy polimeru, sygnał ten może być nieco przesunięty. Położenie pasma przy wartości 1540 cm^{-1} może również wynikać z występowania drgań rozciągających C-N, potwierdzających istnienie wiązania mocznikowego w strukturze wewnętrznej kompozytu [293]. Na widmach zarejestrowanych dla wycinków PMS i PMN pobieranych z układu badawczego, obserwowano najpierw sukcesywne zwiększanie się intensywności tego pasma oraz przesunięcie maksimum w kierunku wyższych wartości liczby

falowej wraz z wydłużaniem czasu eksploatacji, świadczące o stopniowym odślanianiu łańcucha głównego polimeru, a także o degradacji międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Kolejny etap starzenia tworzywa przejawiał się, dobrze widocznym na widmie PMS po 24 miesiącach eksploatacji, spadkiem intensywności sygnałów w tym obszarze (Rys. 51), co potwierdza rozpad struktur aminowych, któremu towarzyszy rozrywanie charakterystycznych dla polimocznika wiązań N-C-N (spadek intensywności pasm przy około 1300 cm^{-1}) [349].

Przeprowadzone badania spektroskopowe potwierdziły też obecność i wysuwanie się bazaltowych włókien zbrojenia, powodowane starzeniem polimocznika (Rys. 51). Sygnały związane z obecnością tego dodatku rejestrowano przy około 1118 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 749 cm^{-1} (pasma pochodzące od Si-O lub Si-O-Si) [351] oraz przy 466 cm^{-1} (wiązania Si-C i Si-O) i 920 cm^{-1} (wiązania Si-Ti) [352]. Wraz z wydłużającym się czasem eksploatacji powłok, intensywność sygnałów rosła na skutek odślaniania się włókien bazaltowych w trakcie postępującego procesu degradacji materiału. Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych zmian ich natężenie było znacznie większe dla PMS w porównaniu z modyfikowanym PMN.

Zmiany intensywności pasm absorpcyjnych przypisywanych grupom karbonylowym pozwoliły na wyznaczenie i porównanie indeksów karbonylowych PMS i PMN. Dla próbek referencyjnych (przed eksploatacją) wartość CI wynosiła 0,708. W trakcie eksperymentu notowano stopniowy wzrost CI dla obu testowanych żywic, jednak wartości parametru były bardzo rozbieżne (Rys. 52). Dla PMS zaobserwowano gwałtowny wzrost CI już po roku eksploatacji do wartości 0,736 i dalszy przyrost do 0,885 po 24 miesiącach (wzrost o 0,177 w stosunku do wartości początkowej). W kolejnych latach eksploatacji przyrost CI spowolnił, a jego wartość po 36 miesiącach eksploatacji wzrosła zaledwie o 0,007 w porównaniu z rokiem poprzednim. Zmniejszenie tempa wzrostu CI, wynikało prawdopodobnie z wyczerpania grup podatnych na procesy utleniania lub utworzenia powierzchniowej warstwy utlenionej na PMS, która ograniczała dostęp środków dezynfekcyjnych i tlenu rozpuszczonego do głębszych warstw żywicy. Zupełnie inaczej kształtowały się zmiany CI dla PMN. Po roku użytkowania wyznaczona wartość CI wynosiła 0,711, natomiast po 24 miesiącach wzrosła zaledwie do 0,729 (Rys. 52). Zmiany wartości CI dla PMN były znacznie słabsze i przebiegały bez gwałtownych skoków. Wskazuje to na wyższą stabilność chemiczną oraz większą odporność na starzenie oksydacyjne PMN w porównaniu z PMS, i czyni materiał modyfikowany bardziej odpowiednim do zastosowań długoterminowych.

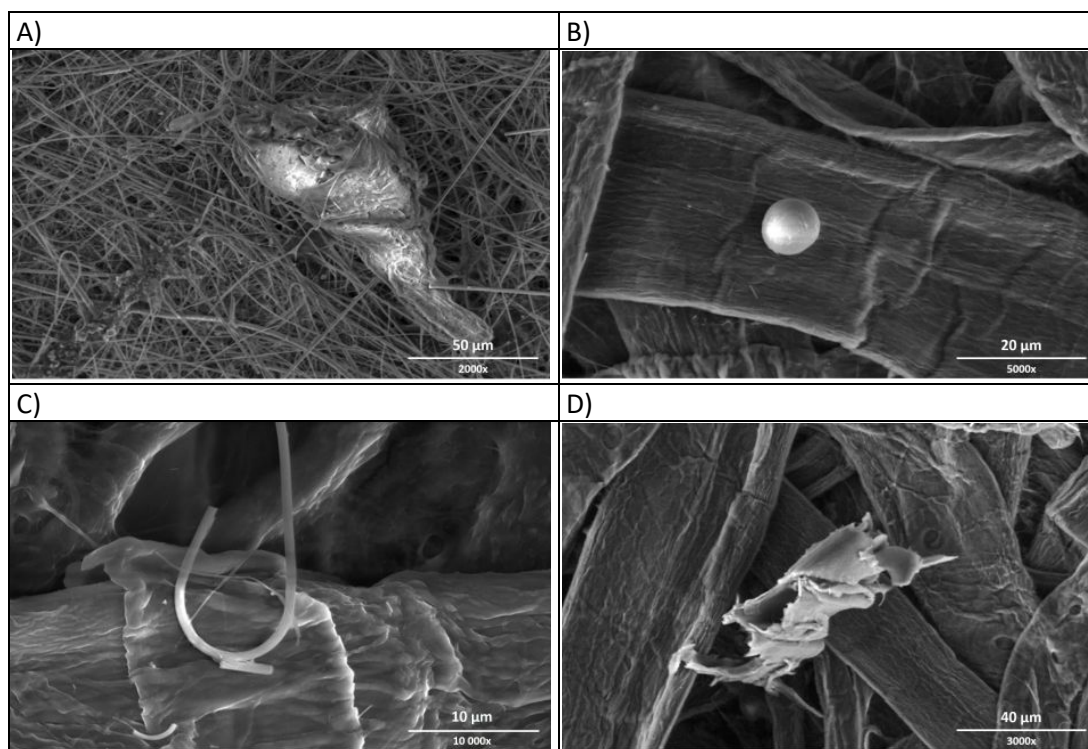


Rys. 52. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od czasu eksploatacji żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej

6.4. Mikroplastik

Alarmującym wnioskiem, wynikającym z analiz przedstawionych w poprzednim rozdziale, jest wysoki potencjał materiałów przeznaczonych do transportu wody pitnej do uwalniania drobnych fragmentów tworzyw sztucznych w wyniku ich eksploatacji, a w konsekwencji degradacji. Szczególną uwagę zwraca sygnalizowana obecność licznych cząstek o zróżnicowanej morfologii – włókien, nitek, kuleczek oraz nieregularnych fragmentów na powierzchni badanych materiałów (Rys. 53), a także powstawanie ubytków, pęknięć, złuszczeń oraz zagłębień stanowiących jednoznaczny dowód trwających procesów degradacyjnych, które w warunkach eksploatacji systemów wodociągowych mogą prowadzić do ciągłego uwalniania mikroplastiku do wody pitnej. Zarówno mikroplastik, jak i nanoplastik, uznawane są za zanieczyszczenia o dużym znaczeniu środowiskowym i zdrowotnym, a ich obecność w wodzie pitnej budzi rosnące obawy. Wykazano już, że MP i NP mogą przenikać do wody nie tylko na etapie ujmowania wód, ale także w trakcie jej uzdatniania, magazynowania i przesyłu w infrastrukturze wykonanej z tworzyw sztucznych [42,153,170,192,193]. Co więcej, ich niewielkie rozmiary i właściwości powierzchniowe sprzyjają interakcjom z innymi zanieczyszczeniami chemicznymi, w tym metalami ciężkimi, substancjami ropopochodnymi, plastyfikatorami czy antybiotykami, co dodatkowo zwiększa ich potencjalną szkodliwość [144,207,209]. Istnieje zatem uzasadniona potrzeba przeprowadzenia szczegółowej charakterystyki obserwowanych drobin MP, ze szczególnym uwzględnieniem ich składu pierwiastkowego. Takie podejście pozwoli nie tylko na potwierdzenie ich obecności, ale również na ocenę źródeł pochodzenia, typów użytych polimerów oraz potencjalnego zagrożenia, jakie mogą stwarzać dla jakości wody pitnej. W ramach zaprojektowanego cyklu badań, przy wykorzystaniu metod spektroskopowych i mikroskopowych, przeprowadzono analizę ilościową oraz jakościową MP w wodach

uzdatnionych i dystrybuowanych na terenie dużej aglomeracji miejskiej, gdzie występuje rozbudowany system przesyłowy oraz zróżnicowany technologicznie i wiekowo zasób infrastruktury wodociągowej, a także w wodzie opuszczającej półtechniczny układ modelowy. Takie środowisko stanowi reprezentatywny model do badań nad rzeczywistą skalą zanieczyszczenia drobinami tworzyw sztucznych w wodzie dostarczanej konsumentom. Umożliwia to identyfikację i klasyfikację wykrytych cząstek oraz ocenę poziomu i charakteru zanieczyszczenia w kontekście zagrożeń dla zdrowia publicznego, i zgodności z najnowszymi regulacjami unijnymi.



Rys. 53. Różnorodność morfologii cząstek mikroplastiku: A) zwinięta folia, B) forma kulista, C) włókno, D) cząstka o nieregularnym kształcie i postrzępionych krawędziach

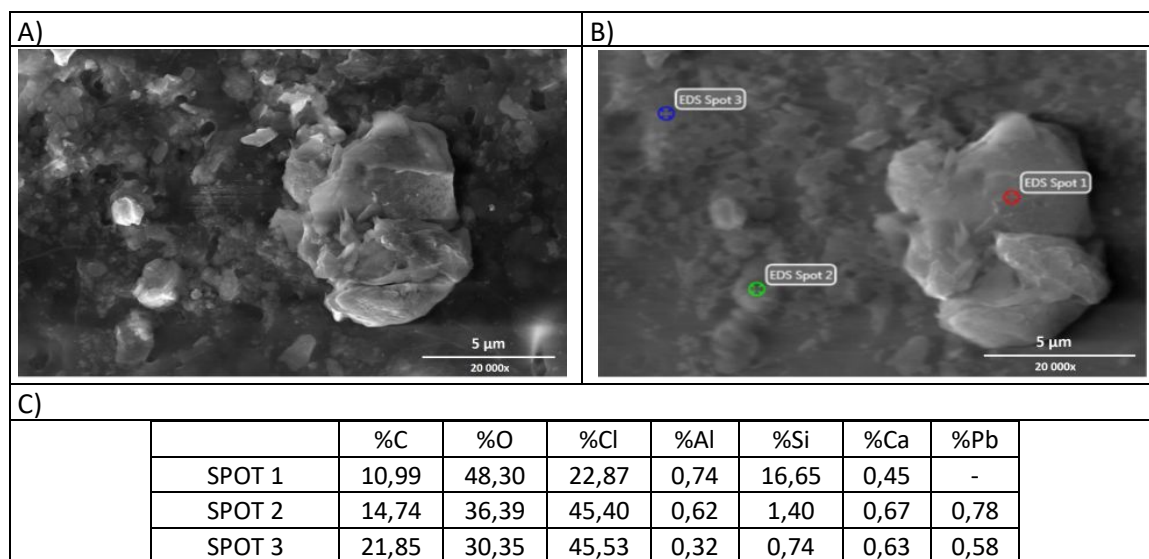
6.4.1. Ocena potencjału uwalniania cząstek MP z rur wodociągowych wykonanych z tworzyw sztucznych

6.4.1.1. PVC

Obrazy mikroskopowe wewnętrznych powierzchni rur PVC po wieloletniej eksploatacji w sieci dystrybucyjnej uwiaryściły obecność dużej liczby mniej lub bardziej związanych drobinek o zróżnicowanej morfologii (Rys. 54 i 55). W celu potwierdzenia ich pochodzenia materiałowego, poddano je analizom techniką EDS, która dostarcza informacji nie tylko o stosunku wagowym pierwiastków, ale także o proporcjach atomów. Procent atomowy jest niezależny od masy atomowej i pozwala na przeprowadzenie badań, w których kluczowa jest znajomość liczby atomów w cząsteczkach. W kontekście badań prowadzonych w ramach niniejszej dysertacji, kluczowe było porównanie zależności wagowych pierwiastków, zatem omawiane w dalszej części

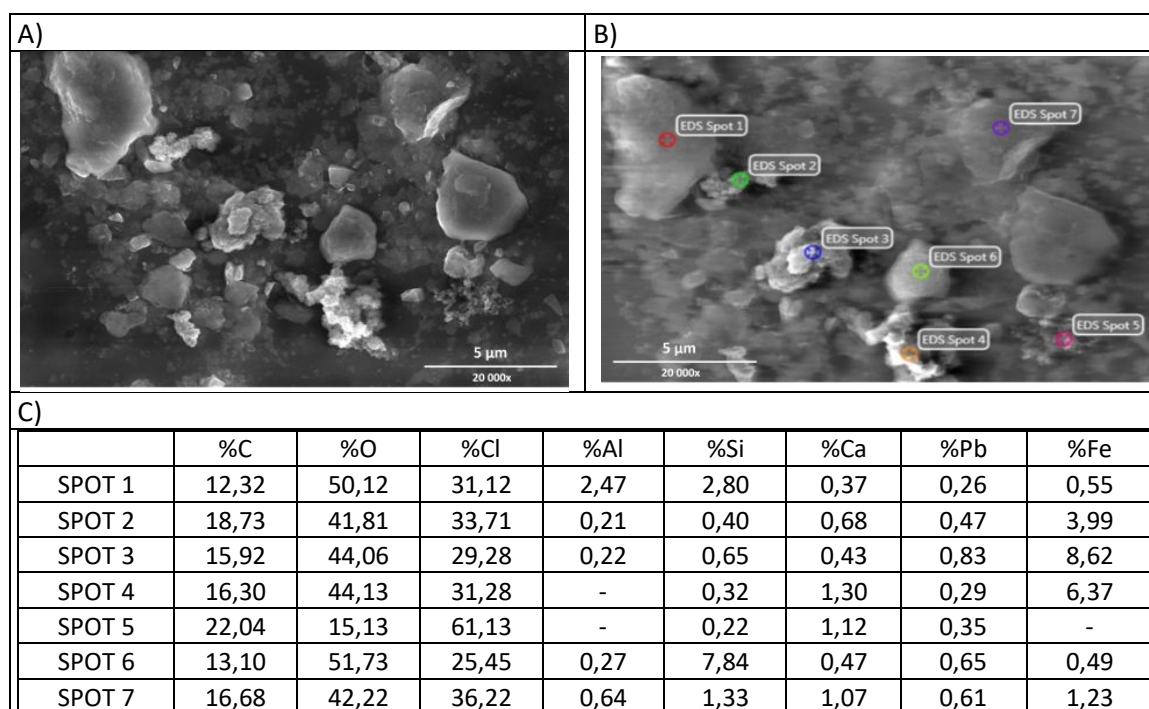
rozdziału wartości odnoszą się wyłącznie do procentu wagowego (% wag.). Skład pierwiastkowy polimeru wykorzystywanego do produkcji rur PVC to 38,40% C, 4,40% H oraz 56,80% Cl, jednak ulega on modyfikacji na etapie przetwórstwa ze względu na wprowadzanie do masy polimerowej różnorodnych dodatków. Co więcej, dane dotyczące składu pierwiastkowego tworzywa publikowane na przestrzeni lat wyraźnie wskazują, że są to zmiany bardzo istotne. Dla przykładu wyznaczony przy użyciu EDS skład pierwiastkowy rur wodociągowych z PVC w 2006 r. był bardzo zbliżony do składu czystego polimeru (38,99% C; 55,71% Cl; 2,24% O; 0,20% Zn i 0,88% Pb) [353], podczas gdy rury wprowadzane do użytku w 2025 r., wykonane z uPVC charakteryzują się zawartością 26,22 - 40,21% C; 35,66 - 63,50% Cl; 4,13 - 15,93% O; 4,56 - 17,90% Ca i 0,46 - 1,24% Pb [354]. Z tego względu jako odniesienie dla analizowanych wycinków rzeczywistych (16 – 45 lat eksploatacji) przyjęto skład pierwiastkowy PVC z 2006 r.

Zawartość pierwiastków w analizowanych łuskach i fragmentach obecnych na ściankach rur PVC różniła się od wartości wyznaczonych dla materiału odniesienia (fabrycznie nowego PVC). W zależności od stopnia odszczepienia od macierzystego tworzywa malała zawartość chloru (> 45% dla fragmentów jedynie naderwanych, 42 – 23% w cząstkach wyraźnie oddzielonych od powierzchni), przy proporcjonalnym wzroście zawartości tlenu, co świadczy o sukcesywnym utlenianiu drobin tlenem rozpuszczonym w wodzie i pozostałym środkiem dezynfekcyjnym (Rys. 54 i 55). W niemal wszystkich analizowanych fragmentach tworzywa obecny był ołów, stosowany w produkcji rur PVC w celu zwiększenia ich odporności na zmiany temperatury. Procentowa zawartość Pb wahała się w granicach od 0,26 – 0,83%. Wśród analizowanych fragmentów, obecne były również cząstki charakteryzujące się zawartością chloru > 60% i niskim stopniem utlenienia (SPOT 5 na Rys. 55), które najprawdopodobniej pozostawały uwięzione pod warstwą osadów mineralnych i biologicznych, w warunkach ograniczonego dostępu tlenu/środka dezynfekującego. Dowodzi to, że w przypadku rur PVC o bardzo długim okresie użytkowania, oprócz licznych cząstek sukcesywnie uwalnianych z tworzywa do przesyłanej wody, mogą do niej trafiać również MP zatrzymane w osadach. Zjawisko to sygnalizował już w swoich badaniach Chu i in. [185].



Rys. 54. Powierzchnia PVC (d = 80 mm) po 41 latach eksploatacji w sieci wodociągowej:

A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek



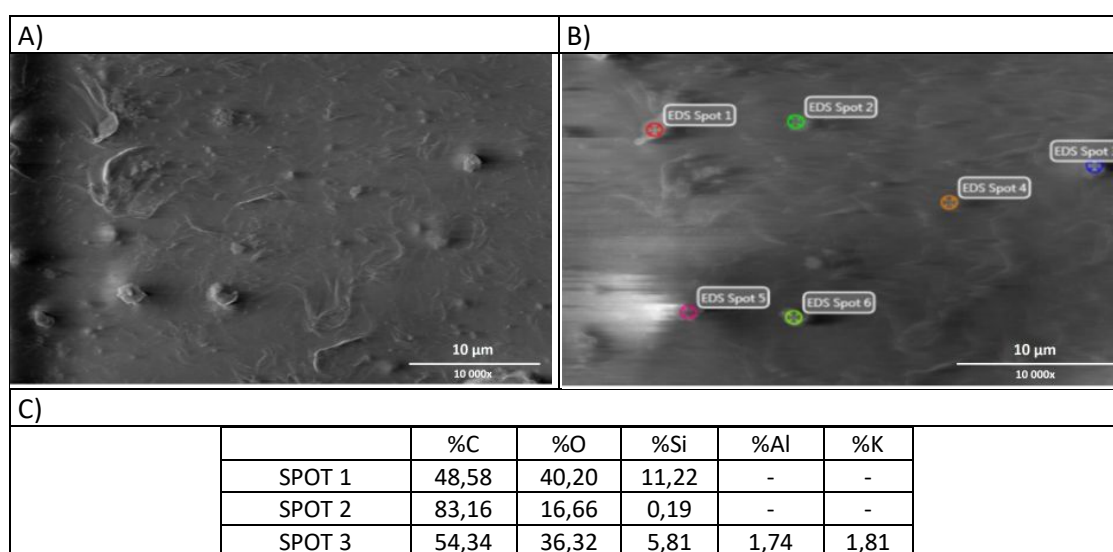
Rys. 55. Powierzchnia PVC (d = 200 mm) po 36 latach eksploatacji w sieci wodociągowej:

A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek

6.4.1.2. PE

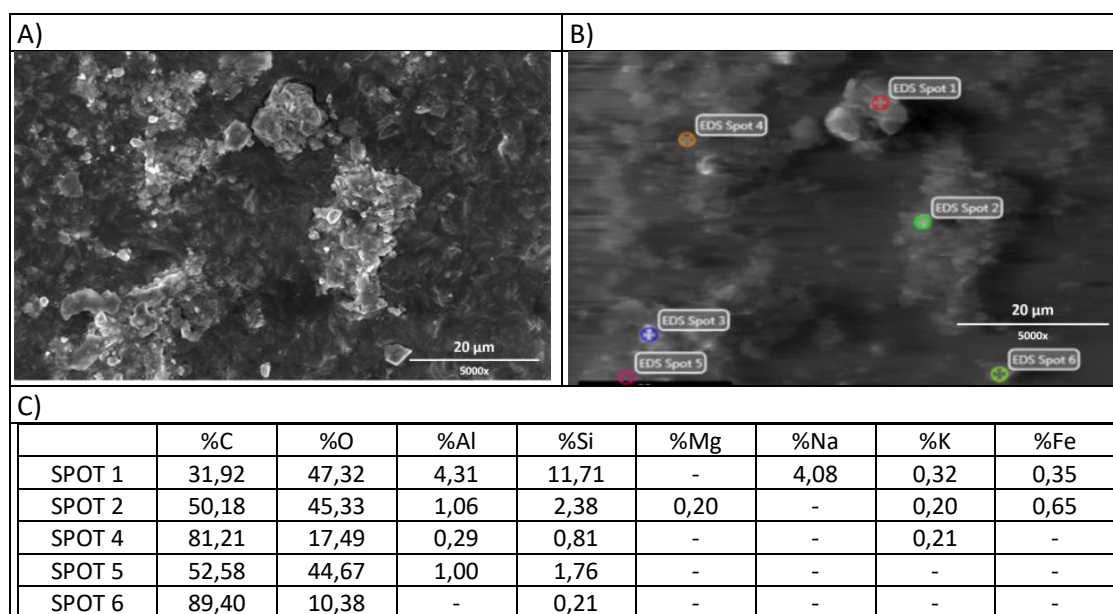
Podobne zjawiska obserwowano podczas analizy wycinków rur wykonanych z PE. Wyznaczona przy użyciu EDS zawartość węgla i tlenu w fabrycznie nowych rurach PE wykorzystywanych do badań wynosiła 84,06% C i 14,09% O dla przewodów o średnicy 160 mm i 79,33% C i 19,72% O dla rur o średnicy 63 mm, i analogicznie jak w przypadku PVC stanowiła odniesienie dla wartości uzyskanych podczas badań wycinków rzeczywistych. Obecne na powierzchni rur PE (eksploatowanych w sieci wodociągowej przez 4 – 21 lat) liczne drobiny

to konsekwencja złuszczenia powierzchni i odrywania się fragmentów polietylenu z głębszych warstw tworzywa. Widoczne na obrazach mikroskopowych cząstki różniły się składem od wyjściowego materiału, przy czym wraz ze wzrostem stopnia odszczepienia od powierzchni PE malała zawartość węgla, a wzrastał udział procentowy tlenu (Rys. 56 i 57). Wskazuje to na różny stopień utlenienia mikrofragmentów tworzywa, wynikający ze stopnia zaawansowania procesów starzeniowych i różnej ekspozycji na obecne w wodzie utleniacze. Przeprowadzone analizy potwierdziły też postulowane wcześniej etapy degradacji starzeniowej PE, obejmujące początkowe uszkodzenie bogatej w substancje dodatkowe warstwy powierzchniowej (rozdz. 6.2.1.1, str. 116), a następnie jej pękanie i stopniowe złuszczenie, skutkujące zanieczyszczeniem wody przez cząstki mikroplastiku (Rys. 57).



Rys. 56. Powierzchnia PE (d = 180 mm) po 4 latach eksploatacji w sieci wodociągowej:

A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek

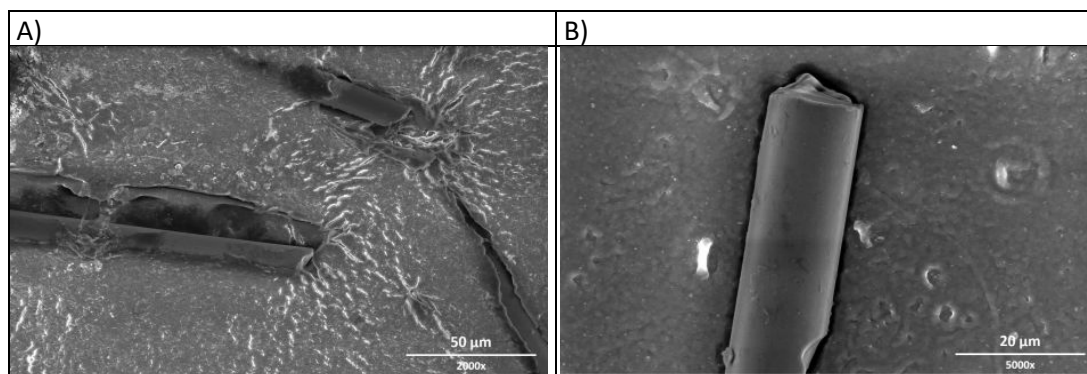


Rys. 57. Powierzchnia PE (d = 225 mm) po 14 latach eksploatacji w sieci wodociągowej:

A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek

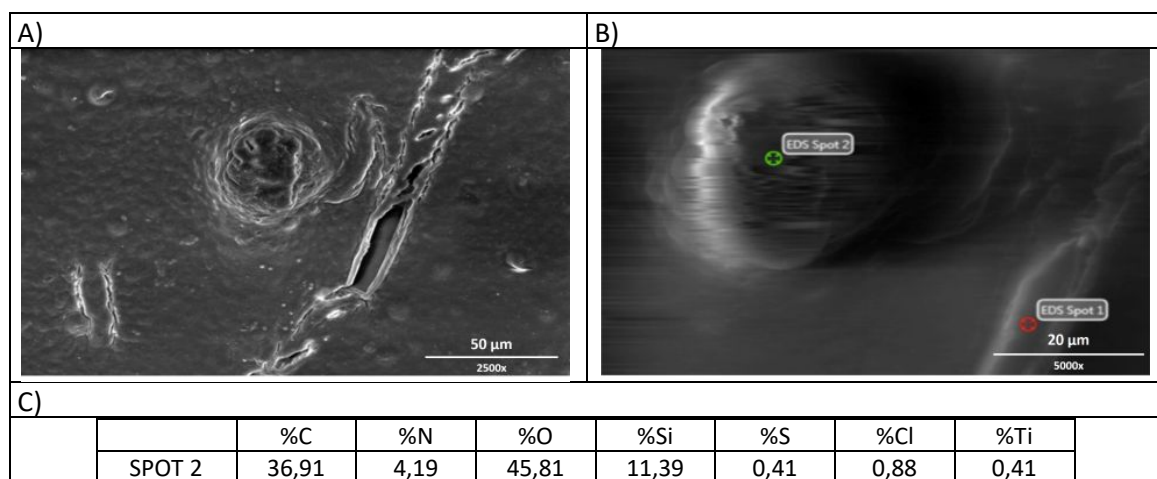
6.4.1.3. Żywice polimocznikowe

W przypadku żywic polimocznikowych, poza uwalnianiem fragmentów tworzywa do wody odnotowywano wysuwanie się włókien bazaltowych, które także stanowią niepożądaną domieszkę wody o nieustalonym wpływie na zdrowie konsumentów. Obecność niezwiązanych włókien bazaltowych, osadzonych na powierzchni badanych powłok polimocznikowych, została potwierdzona na podstawie analiz SEM (Rys. 58) oraz EDS (Rys. 49, str. 145).

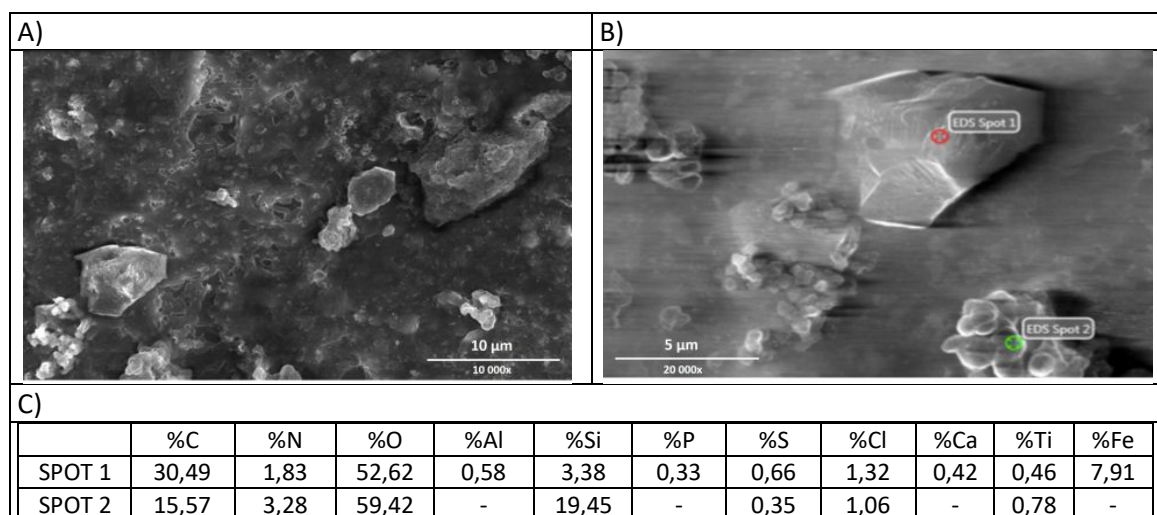


Rys. 58. Włókna bazaltowe widoczne na powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN)

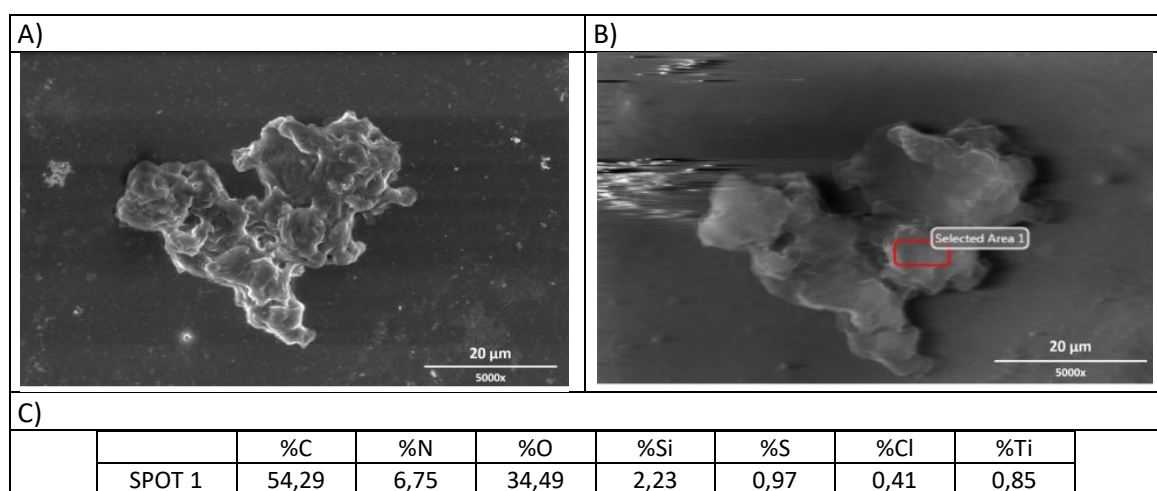
Poza obecnością włókien zbrojenia, na powierzchni badanych materiałów (PMS i PMN) obecne były także liczne cząstki o nieregularnych kształtach (Rys. 59 – 61). Głównymi pierwiastkami w strukturze polimocznika, są węgiel (51,87%), tlen (31,97%) oraz azot (9,09%). Analizowane fragmenty, odrywające się i w pełni odszczepione od powierzchni, charakteryzowały się składem zbliżonym do macierzystego polimeru, jednak wskazującym na ich stopniowe utlenianie. Wzrost zawartości tlenu skorelowany był ze zmniejszającym się udziałem procentowym węgla i azotu. Co ciekawe, zaobserwowano, że w pierwszej kolejności spada zawartość węgla, a dopiero w kolejnym etapie azotu. W licznych cząstkach obecny był również chlor (maks. 1,50%), co sugeruje, że jedną z konsekwencji kontaktu powłok polimocznikowych z obecnymi w przesyłanej wodzie środkami dezynfekcyjnymi jest wbudowywanie atomów chloru w strukturę materiału (Rys. 59 – 61), co potwierdzono w rozdziale 6.3.2.2, str. 140. Na powierzchni PMN, identyfikowano również fragmenty wyróżniające się wysoką zawartością azotu (Rys. 61), co może wskazywać na ich przynależność do komponentu polimocznikowego, zawierającego przede wszystkim poliaminy.



Rys. 59. Powierzchnia PMS po 10 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranej cząstki



Rys. 60. Powierzchnia PMS po 12 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek



Rys. 61. Powierzchnia PMN po 6 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranej cząstki

6.4.2. Wtórne zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem w łańcuchu dostaw

Mikroplastik (MP) stał się powszechnym zanieczyszczeniem nie tylko ekosystemów naturalnych, ale także systemów zaopatrzenia w wodę pitną. Coraz więcej badań potwierdza obecność mikrofragmentów tworzyw sztucznych nie tylko w wodach powierzchniowych i podziemnych wykorzystywanych do produkcji wody pitnej, ale także w wodzie kranowej. Mikroplastiki są zróżnicowane pod względem składu chemicznego, rozmiaru, kształtu i źródła pochodzenia, co utrudnia ich jednoznaczną identyfikację i klasyfikację. Zgodnie z Dyrektywą (UE) 2020/2184 [46], państwa członkowskie zostały zobowiązane do prowadzenia monitoringu nowo pojawiających się zanieczyszczeń w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w tym mikroplastiku. Jednak dopiero Decyzja Delegowana Komisji (UE) 2024/1441 [65] w sposób jednoznaczny określiła techniki analityczne rekomendowane do identyfikacji cząstek MP. W dokumencie tym wskazano m.in. spektroskopię Ramana jako metodę rekomendowaną do jakościowego i ilościowego oznaczania drobin mikroplastiku w wodzie pitnej, ponieważ przy identyfikacji tworzyw wymaga ona porównania uzyskanych widm analitycznych z referencyjnymi bibliotekami widm polimerowych, które są powszechnie dostępne i znormalizowane.

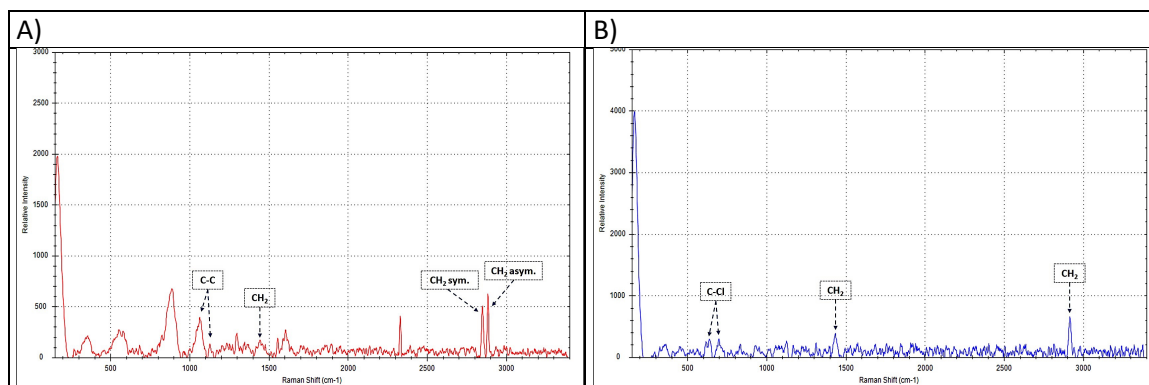
W ramach przeprowadzonych badań podjęto próbę oceny stopnia zanieczyszczenia wody pitnej mikroplastikiem. Przeprowadzono badania ilościowe i jakościowe wyizolowanych MP z wykorzystaniem technik mikroskopowych i spektroskopii Ramana. Niestety, istotnym ograniczeniem spektroskopii Ramana była niska intensywność widm zarejestrowanych dla cząstek tworzyw pozostających długo w środowisku, charakteryzujących się wysokim stopniem degradacji. W konsekwencji identyfikowano jedynie cząstki MP, dla których intensywność widm umożliwiała bezpośrednie porównanie z widmami materiałów wzorcowych (przy uzyskaniu zgodności na poziomie > 80%) i/lub identyfikację w oparciu o analizę obecności pasm charakterystycznych opisanych w literaturze (Tabela 10).

Tabela 10. Pasma charakterystyczne dla wybranych tworzyw sztucznych w spektroskopii Ramana

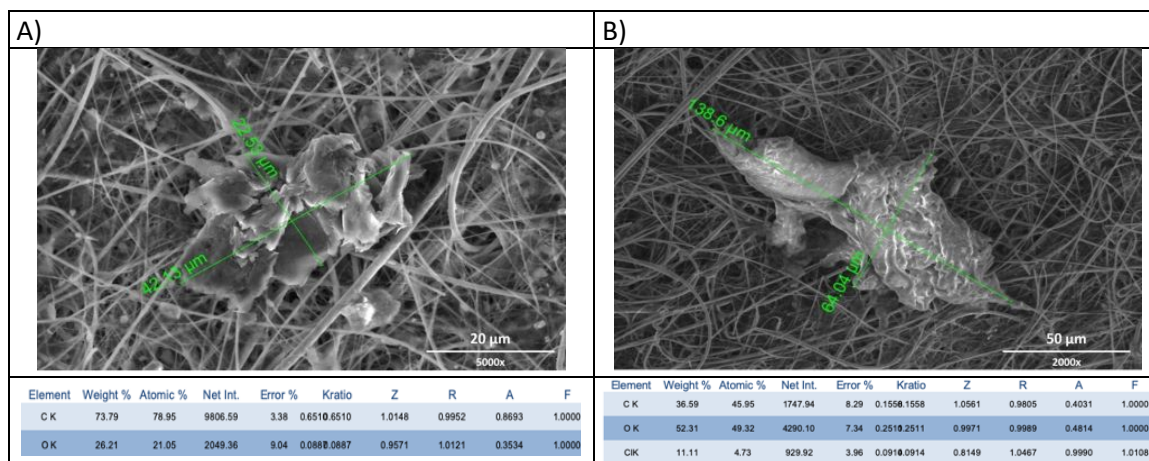
Nazwa	Pasma charakterystyczne [cm^{-1}]	Źródło
Poli(chlorek winylu) (PVC)	361 (drgania rozciągające C-Cl w $\text{HClC}=\text{CHCl}$); 614/638 (drgania rozciągające C-Cl w $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$); 694/961 (symetryczne/asymetryczne drgania rozciągające C-Cl w $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$); 1255 (drgania kołyszące CH); 2819/2975 (drgania rozciągające C-H); 2851/2914 (symetryczne/asymetryczne drgania rozciągające CH_2)	[355–358]
Polietylen (PE)	1062/1130 (asymetryczne/symetryczne drgania rozciągające C-C); 1170 , 1450/1460 (drgania kołyszące CH_2); 1295 (drgania skręcające CH_2); 1417 (drgania wachlarzowe CH_2); 2850/2883 (symetrycznych/asymetrycznych drgania rozciągające CH_2)	[357,358]
Polipropylen (PP)	398 (drgania wachlarzowe CH_2 i zginające CH); 809 (drgania kołyszące CH_2 i rozciągające C-C i C- CH_3); 841 (drgania kołyszące CH_2 i CH_3 oraz rozciągające C-C i C- CH_3); 973 (drgania kołyszące CH_3 i rozciągające C-C), 1040 (drgania rozciągające C- CH_3 i C-C oraz zginające CH); 1152	

	(drgania rozciągające C–C i C–CH ₃ , zginające CH i kołyszące CH ₃); 1219 (drgania skręcające CH ₂ , zginające CH i rozciągające C–C); 1330 (drgania zginające CH i skręcające CH ₂); 1360 (symetryczne drgania zginające CH ₃ i zginanie CH); 1458 (asymetryczne drgania zginające CH ₃ i zginanie CH ₂); 2883 (symetryczne drgania rozciągające CH ₃)	
Poliamid (PA)	926 (drgania rozciągające C–CO); 930 (drgania zginające C–N); 1285 (drgania rozciągające C–N, vibracja II rzędowej gr. amidowej); 1440 (drgania zginające N–H); 1449 (drgania deformacyjne CH ₂); 1638/1640 (drgania rozciągające C=O); 2880/2930 (symetryczne/asymetryczne drgania rozciągające C–H); 3302 (drgania rozciągające N–H)	[357–359]
Kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA)	612 (drgania wachlarzowe C–C); 860 (drgania nożycowe CH ₂); 1240 (drgania rozciągające C–O); 1437 (drgania deformacyjne CH ₂); 1730 (drgania rozciągające C=O); 2848/2915 (symetryczne/asymetryczne drgania rozciągające C–H w CH ₂ i CH ₃)	[357,360]
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	857 (drgania pierścieniowe i rozciągające C(O)–O); 1096 (antysymetryczne drgania rozciągające C–O–C); 1295 (drgania rozciągające C(O)–O); 1615/1618 (drgania pierścieniowe); 1729/1730 (drgania rozciągające C=O); 3050 (drgania rozciągające C–H w pierścieniu aromatycznym)	[338,357, 358]
Poli(metakrylan metylu) (PMMA)	602 (drgania rozciągające C–COO); 814 (drgania rozciągające C=O); 925 (drgania rozciągające C–H z CH ₃); 999 (drgania kołyszące O–CH ₃); 1081 (drgania rozciągające C–C); 1246 (drgania rozciągające C–O i C–COO); 1648 (drgania rozciągające C=C); 1730 (drgania rozciągające C–O–C); 2848 (drgania rozciągające O–CH ₃); 2957 (drgania rozciągające C–H); 3001 (asymetryczne drgania rozciągające C–H)	[338,357, 361]
Poli(tereftalan trimetylenu) (PTT)	630 (drgania zginające pierścienia aromatycznego); 1120 (drgania rozciągające C–C w pierścieniu aromatycznym); 1260 (drgania zginające C–H w pierścieniu aromatycznym); 1610 (drgania rozciągające C=C w pierścieniu aromatycznym); 1720 (drgania rozciągające C=O); 2960 (drgania rozciągające C–H w CH ₃ i CH ₂)	[337,357]
Poliuretan/ Polimocznik (PU/PM)	1310 (drgania zginające N–H); 1530 (drgania rozciągające C–N); 1705 (drgania rozciągające C=O); 1732 (wibracja II rzędowej gr. amidowej); 2270 (drgania –N=C=O); 2940 (drgania rozciągające C–H w CH ₂)	[337,357, 358]
Poliwęglan (PC)	635 (drgania zginające C–H); 888 (drgania rozciągające [O–(C=O)–O]); 1111 (drgania rozciągające C–O); 1180–1200 (drgania rozciągające C–O–C); 1260 (drgania deformacyjne CH ₂ i CH ₃); 1604 (drgania rozciągające C=C w pierścieniu aromatycznym); 2900–2950 (drgania symetryczne/asymetryczne rozciągające C–H w CH ₃ i CH ₂); 3050 (drgania rozciągające C–H w pierścieniu aromatycznym)	[338,357, 362]
Polistyren (PS)	621 (drgania deformacyjne pierścienia); 795/1031 (drgania deformacyjne CH); 1155 (drgania rozciągające C–C); 1450 (drgania nożycowe CH ₂); 1602 (drgania rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 2852/2904 (symetryczne/asymetryczne rozciąganie alifatyczne); 3054/3058 (drgania rozciągające C–H/C–C pierścienia aromatycznego)	[338,357, 358]
Polioksymetylenu (POM)	532 (symetryczne drgania rozciągające szkieletowe C–O–C); 899 (drgania rozciągające C–O); 1109 (asymetryczne drgania rozciągające C–O–C); 1120 (drgania rozciągające C–C i C–H); 1410 (drgania zginające CH ₂); 1484 (drgania nożycowe CH ₂); 2940 (drgania rozciągające C–H)	[337,363]
Poli(fluorek winylidenu) (PVDF)	513 (drgania zginające CF ₂); 797 (drgania rozciągające C–F, faza β); 840 (drgania kołyszące CH ₂ i rozciągające CF ₂); 1068 (drgania rozciągające C–C i C–H); 1176 (drgania deformacyjne C–F i CH ₂); 1400 (drgania nożycowe CH ₂)	[359,364]

Analizę widm Ramana w przypadku MP utrudnia również obecność w tworzywach substancji dodatkowych oraz osadów mineralnych i biologicznych, związanych z porowatą powierzchnią cząstek MP. Z badań przeprowadzonych przez Azari i in. [365] wynika, że barwniki (szczególnie czerwony pigment) mają znaczący wpływ na widma Ramana, ponieważ powodują poszerzenie pików i/lub efekt fluorescencji, co utrudnia właściwe dopasowanie. Z kolei, obecność osadów biologicznych pokrywających powierzchnię MP, generuje problemy związane z przysłanianiem pików charakterystycznych przez nasycony sygnał fluorescencji tła [366]. Przykładowe widma zidentyfikowanych mikroplastików przedstawiono na Rys. 62. Ze względu na ograniczenia aparaturowe analizie poddawano cząstki o wymiarach $> 20 \mu\text{m}$. Na Rys. 63 przedstawiono przykładowe obrazy SEM zwymiarowanych cząstek MP wyizolowanych z badanych próbek wody.



Rys. 62. Przykłady cząstek MP zidentyfikowanych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana: A) PE, B) PVC



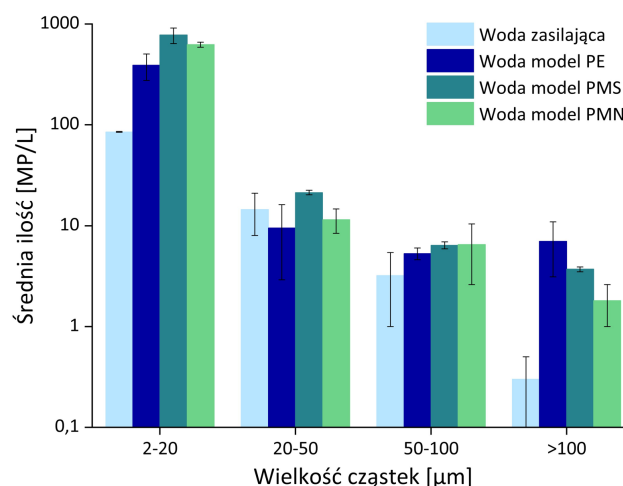
Rys. 63. Obrazy mikroskopowe (SEM) przykładowych cząstek MP wraz z ich wymiarami i analizą EDS:
A) PE, B) PVC

6.4.2.1. Wtórne zanieczyszczenie mikroplastikami wody pitnej zasilającej póltechniczne stacje badawcze

W warunkach modelowych badania prowadzono z wykorzystaniem układów póltechnicznych opisanych w rozdziale 4.3, str. 90. W przypadku stacji badawczych wykonanych z PE oraz PMS, próbki wody do badań pobierano po 48 miesiącach, a dla układu z PMN po 36 miesiącach eksploatacji. Analiza ilościowa MP obecnych w wodach pobranych ze wszystkich układów modelowych wykazała dominację cząstek o najmniejszych rozmiarach oraz tendencję wzrostową zawartości cząstek tworzyw sztucznych względem ilości MP w wodzie zasilającej układy (Tabela 11, Rys. 64).

Tabela 11. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód w układach modelowych

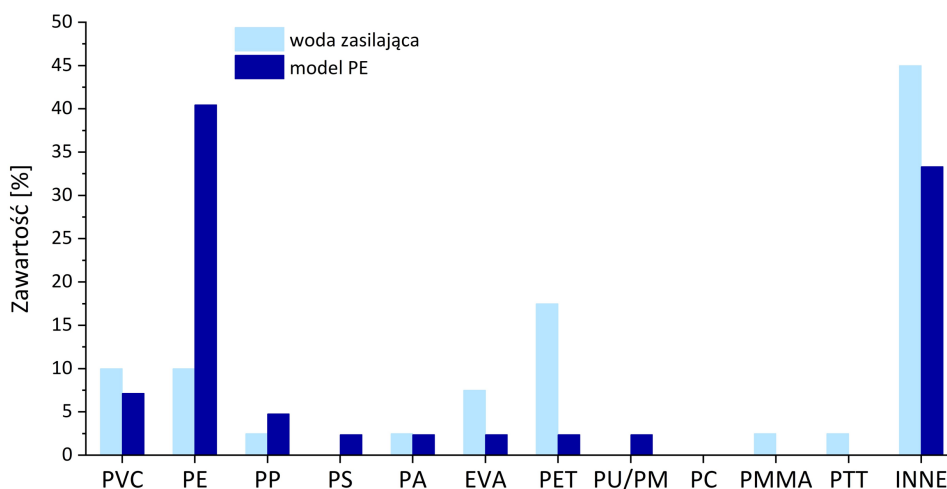
Miejsce poboru	Liczba cząstek [MP/L]			
	2-20 μm	20-50 μm	50-100 μm	>100 μm
Woda zasilająca	85,1 $\pm$ 0,7	14,5 $\pm$ 6,5	3,2 $\pm$ 2,2	0,3 $\pm$ 0,2
Woda model PE	391,1 $\pm$ 114,5	9,5 $\pm$ 6,6	5,3 $\pm$ 0,7	7,0 $\pm$ 3,9
Woda model PMS	776,6 $\pm$ 135,2	21,3 $\pm$ 1,1	6,4 $\pm$ 0,5	3,7 $\pm$ 0,2
Woda model PMN	624,6 $\pm$ 35,5	11,5 $\pm$ 3,1	6,5 $\pm$ 3,9	1,8 $\pm$ 0,8



Rys. 64. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie zasilającej i opuszczającej modele badawcze PE, PMS, PMN

Analiza danych uzyskanych dla wody opuszczającej model badawczy wykonany z rur PE wykazała ogólną zawartość MP na poziomie średnio 412,9 $\pm$ 31,4 MP/L, co wskazuje na znaczący wzrost ilości drobin MP w wodzie po modelu w stosunku do wody zasilającej (103,1 $\pm$ 2,4 MP/L). Najwięcej wyizolowanych cząstek należało do frakcji o rozmiarach 2-20 μm , jednak w przypadku tego modelu odnotowano wyjątkowo dużą liczbę cząstek o wielkości przekraczającej 100 μm (7,0 $\pm$ 3,9 MP/L) w porównaniu do pozostałych układów. Analiza jakościowa dostarczyła informacji o wyraźnym wtórnym zanieczyszczeniu wody przepływającej przez układ modelowy cząstkami MP zidentyfikowanymi jako fragmenty PE (40,5%), które powstały na skutek degradacji eksploatacyjnej rur budujących model (Rys. 65). Zawartość drobin MP zidentyfikowanych jako polietylen była o 30,5% wyższa w porównaniu z wodą zasilającą układ, co jednoznacznie

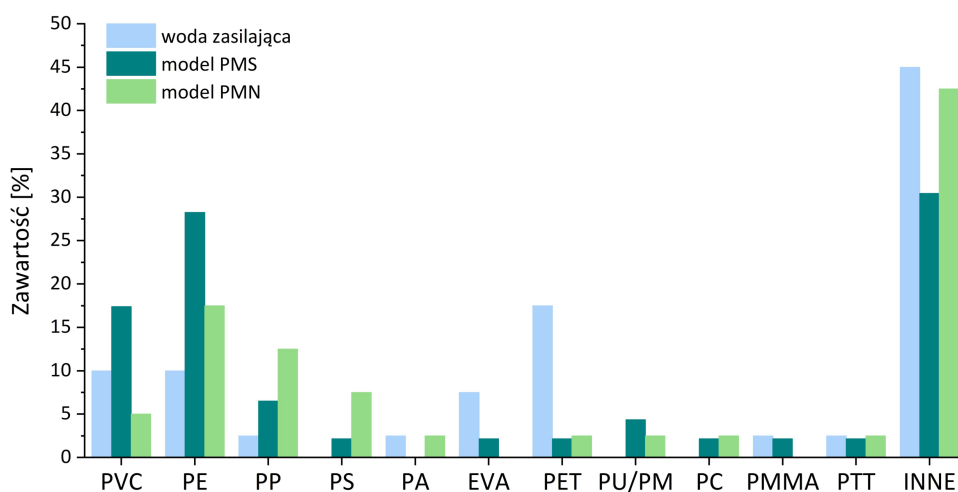
dowodzi, że starzejące rury PE mogą stanowić istotne źródło wtórnego mikroplastiku w wodzie pitnej.



Rys. 65. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie zasilającej i opuszczającej model badawczy PE

Zawartość mikroplastiku w wodzie pobranej z układów z powłoką polimocznikową była różna i wynosiła 808 ± 137 MP/L dla PMS oraz $644,4 \pm 43,3$ MP/L dla PMN. Podwyższona liczba cząstek MP dla PMS w porównaniu z PMN, wynika prawdopodobnie z bardziej intensywnego procesu degradacji PMS, co koresponduje z wynikami przedstawionymi w rozdziale 6.3.4.1, str. 143. W depozytach pozyskanych z wody po PMS stwierdzono wyższą zawartość PE oraz PVC w stosunku do wody zasilającej, a także obecność PC nietowanego w wodzie zasilającej. Wzrost zawartości tych tworzyw w wodzie po modelu może świadczyć o degradacji elementów łączących poszczególne moduły układu. Natomiast obecność istotnej zawartości (4,3%) w wodzie cząstek PU/PM, potwierdza opisywane w toku niniejszej dysertacji procesy degradacji powłoki PMS, skutkujące uwalnianiem jej fragmentów do przepływającej wody. Z kolei, MP wyizolowane z wody pozostającej w kontakcie z PMN miały inny niż PMS, skład materiałowy. Uzyskane wyniki pokazują zdecydowanie mniejszy wzrost ilości cząstek identyfikowanych jako PE w stosunku do wody pochodzącej z PMS, co można powiązać z krótszą eksploatacją układu. Analogicznie jak w przypadku PMS, w wodzie pochodzącej z układu modelowego PMN odnotowano obecność PU/PM. Procent oznaczonych cząstek PU/PM wynosił 2,5%, zatem był niższy niż dla PMS, co może świadczyć o postulowanym w przypadku tego materiału zwolnionym, ale nadal zauważalnym tempie degradacji powodowanym jego użytkowaniem. Poza opisanymi, wśród zidentyfikowanych tworzyw sztucznych obecne były nieoznaczane w wodzie zasilającej – PC i POM. Podobnie jak w przypadku PU/PM, obecność polioksymetyleny (POM) w wodzie opuszczającej model można powiązać z degradacją powłoki polimocznikowej, ponieważ jest to polimer powszechnie stosowany do produkcji tworzyw termoplastycznych,

w tym głównie materiałów wytwarzanych metodą natrysku, wtrysku i wylączania. Zróżnicowanie tworzyw sztucznych wyizolowanych z układów modelowych PMS i PMN w porównaniu do wody zasilającej modele przedstawiono na Rys. 66.



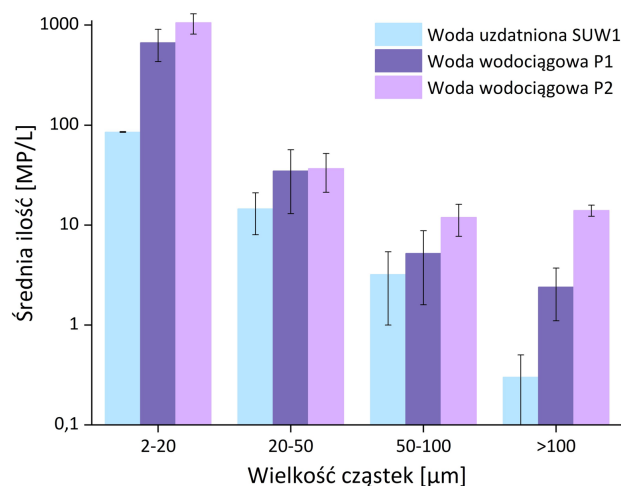
Rys. 66. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie zasilającej i opuszczającej modele badawcze PMS i PMN

6.4.2.2. SUW1

Analiza ilościowa i frakcjonowanie MP w wodzie opuszczającej SUW1 wykazała, że największą część zanieczyszczeń stanowiły najmniejsze frakcje o rozmiarach 2 – 20 μm (około 83% ilości wszystkich wyizolowanych drobin) (Tabela 12, Rys. 67). Wraz ze wzrostem wielkości cząstek MP, ich ilość w wodzie opuszczającej stację uzdatniania malała, co wskazuje, że większe fragmenty tworzyw są skuteczniej usuwane podczas procesu uzdatniania wody. Zdecydowaną dominację liczby małych cząstek MP nad większymi zaobserwował również Taghipour i in. [153] dla wód opuszczających dwie stacje uzdatniania w Iranie. Autor wykazał, że w jednej z wód uzdatnionych 100% wyizolowanych MP stanowiły cząstki < 10 μm , natomiast w drugiej 100% charakteryzowało się rozmiarami $\leq 50 \mu\text{m}$. Podobne rezultaty uzyskano również dla wód uzdatnionych w Czechach, gdzie na jednej ze stacji wykazano obecność w wodzie cząstek < 50 μm , natomiast w innej badanej wodzie uzdatnionej wyłącznie cząstek < 100 μm [32]. Obecność dużej liczby cząstek zaliczanych do drobnocząsteczkowych frakcji MP w wodach uzdatnionych jest wynikiem braku i/lub ograniczonej skuteczności ich usuwania w procesach jednostkowych stosowanych na stacjach uzdatniania wody [32,367].

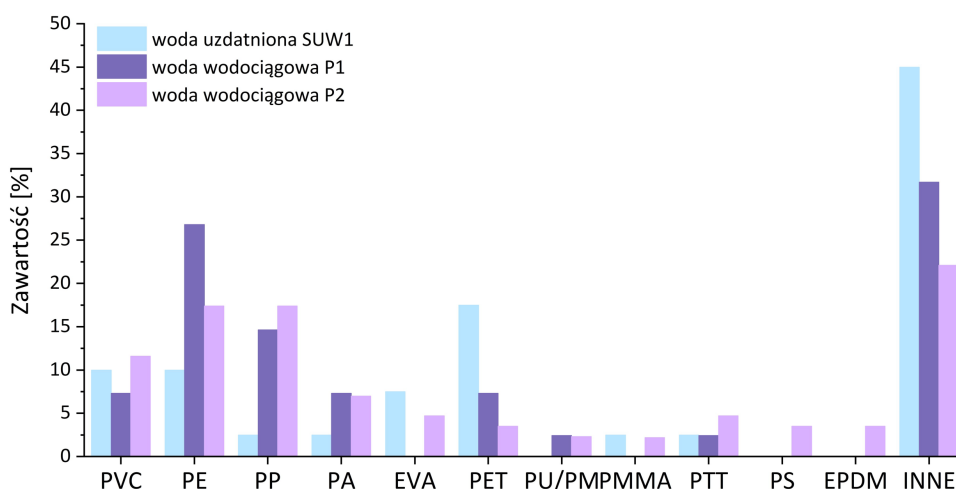
Tabela 12. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód z SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1

Miejsce poboru	Liczba cząstek [MP/L]			
	2-20 μm	20-50 μm	50-100 μm	>100 μm
Woda uzdatniona SUW1	85,1 $\pm$ 0,7	14,5 $\pm$ 6,5	3,2 $\pm$ 2,2	0,3 $\pm$ 0,2
Woda wodociągowa P1	669,4 $\pm$ 237,1	34,9 $\pm$ 21,9	5,2 $\pm$ 3,6	2,4 $\pm$ 1,3
Woda wodociągowa P2	1059 $\pm$ 243,5	36,7 $\pm$ 15,4	11,9 $\pm$ 4,2	14 $\pm$ 1,8



Rys. 67. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie uzdatnionej SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1

Analizy identyfikacyjne z wykorzystaniem technik mikroskopowych, EDS i spektroskopii Ramana wykazały różnorodny skład materiałowy MP wyizolowanych na SUW1 (Rys. 68). Tworzywami, których zidentyfikowano najwięcej były PET (17,5%), PE i PVC (po 10%) oraz EVA (7,5%), natomiast udziały procentowe PP, PMMA, PA, PTT kształtowały się na poziomie 2,5%. Jednak 45% wyizolowanych cząstek tworzyw sztucznych nie zostało zidentyfikowanych, w niniejszej pracy oznaczono je jako „Inne” (Rys. 68). Wysoką zawartość PET w wodzie uzdatnionej raportował Pivokonsky i in. [32], który wykazał, że tworzywo to jest uwalniane do uzdatnianej wody z urządzeń przemysłowych wykorzystywanych na SUW-ach, takich jak elementy pomp oraz łożyska, listwy ślizgowe i koła zębate, charakteryzujące się dużymi obciążeniami podczas pracy. Efektem eksploatacji infrastruktury technicznej obiektów wodociągowych jest również obecność w badanej wodzie kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA), który wykorzystywany jest m.in. jako dodatek do smarów i klejów. W wodzie opuszczającej SUW1 zidentyfikowano również poli(tereftalan trimetyleny) (PTT), który stosowany jest jako dodatek m.in. do PE, z którego tłoczone są rury wodociągowe [368].



Rys. 68. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie uzdatnionej SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1

Z kolei analiza wód dystrybuowanych, pobranych w punktach na sieci wodociągowej w obszarze zasilania SUW1, w różnym oddaleniu od stacji (P1 średnie oddalenie, P2 duże oddalenie od SUW1) wykazała wzrost zawartości mikroplastiku, w porównaniu z wodą wprowadzaną do sieci dystrybucyjnej, narastający wraz z odległością od SUW. Średnia liczba wyizolowanych cząstek w P1 wynosiła $711,9 \pm 65,9$ MP/L, natomiast w P2 – $1121,6 \pm 66,2$ MP/L (Tabela 12). Największy wzrost liczebności stwierdzono dla cząstek o najmniejszych wymiarach, jednak w przypadku punktu pomiarowego P2, położonego w dużym oddaleniu od stacji, odnotowano również istotny wzrost liczby cząstek $> 50 \mu\text{m}$ (Tabela 12). Wzrost stężenia mikroplastiku podczas przesyłu wody siecią dystrybucyjną wskazuje na wtórne zanieczyszczenie wody związane z degradacją rur wykonanych z tworzyw sztucznych oraz wymywaniem odkładających się przez lata fragmentów MP z osadów i biofilmów pokrywających wewnętrzne ściany rur przesyłowych [185,239,369]. Potwierdzeniem tego założenia jest przeprowadzona identyfikacja wyizolowanych cząstek. W przypadku cząstek MP pochodzących z wody dystrybuowanej w punkcie P1 pełna identyfikacja objęła blisko 70% cząstek MP (Rys. 68). W porównaniu z wodą uzdatnioną, znacznemu wzrostowi uległa liczba oznaczonych cząstek PE (z 10 do 26,8%) oraz PP (z 2,5 do 14,6%), natomiast udział procentowy drobin PVC pozostał na porównywalnym poziomie. Duży wzrost liczby cząstek PE w dystrybuowanej wodzie pozostawał w zgodzie z wynikami uzyskanymi dla półtechnicznej stacji badawczej i potwierdził duży potencjał uwalniania MP przez starzejące rury wodociągowe wykonane z tego materiału. W wodzie sieciowej zidentyfikowano znacznie więcej cząstek MP, pochodzących z tworzyw zawierających w strukturze azot, takich jak PA (o 5%) i PU/PM (2,4%), co można powiązać z degradacją elementów uszczelniających, złączy oraz okładzin stosowanych do budowy infrastruktury przesyłowej. Co więcej, obecności cząstek PU/PM nie stwierdzono w wodzie

uzdatnionej, co potwierdza wtórne zanieczyszczenie podczas przesyłu wody. Z kolei obniżeniu uległa zawartość cząstek PET (spadek o 10%) oraz PMMA i EVA.

W drugim z punktów P2, zlokalizowanym w dużej odległości od SUW1 oznaczano znacznie większe ilości MP, charakteryzujące się również dużym zróżnicowaniem materiałowym (Rys. 68). Wśród zidentyfikowanych polimerów dominowały PE, PP i PVC. Oprócz nich zidentyfikowano również cząstki PA, EVA, PTT, PET, EPDM, PS, PMMA oraz PU/PM. Zaledwie 22,1% stanowiły cząstki o niejednoznacznym pochodzeniu (Inne). Tak duża różnorodność zidentyfikowanych MP jest konsekwencją i zarazem potwierdzeniem postulowanego zjawiska wtórnego zanieczyszczenia wody podczas jej długotrwałego przesyłu rurociągami wykonanymi ze starzejących tworzyw sztucznych.

6.4.2.3. SUW2

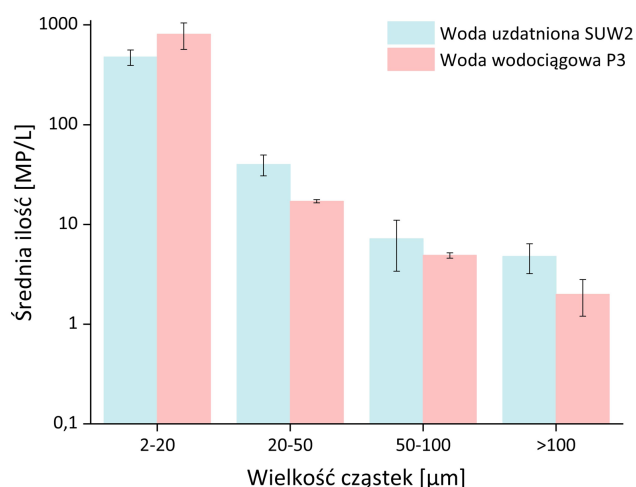
Zupełnie inny obraz struktury materiałowej mikroplastiku uzyskano dla wody uzdatnionej w SUW2. Woda opuszczająca SUW2 charakteryzowała się dużą, w porównaniu do SUW1, zawartością cząstek o rozmiarach większych niż 20 μm . Oznaczona średnia liczba drobin tworzyw sztucznych wyizolowana z wody uzdatnionej wynosiła $530,3 \pm 24,9$ MP/L, z czego cząstki > 20 μm stanowiły łącznie 10%, w tym najliczniejszą frakcją były fragmenty o rozmiarach z zakresu 20 – 50 μm (Tabela 13, Rys. 69). Obecność wyższej niż w SUW1, liczby mikroplastików o relatywnie dużych rozmiarach, wyizolowanych z wody uzdatnionej w SUW2, może mieć związek z intensywnymi pracami modernizacyjnymi, jakie są prowadzone od dłuższego czasu na obiekcie. Szczegółowa analiza cząstek wyizolowanych z wody uzdatnionej na SUW2, pozwoliła zidentyfikować niemal 85% wyodrębnionych MP. Rezultaty oznaczeń jakościowych wykazały, że w wodzie uzdatnionej przeważają drobiny PVC (25%), PE (22, 5%) i PA (7,5%) przy zdecydowanie niższej ilości cząstek PP (5%) i PET (2,5%). Dodatkowo w wodzie tej oznaczono mikrofragmenty PU/PM, EVA, PC, PTT i teflonu (PTFE) (Rys. 70). Część z tych polimerów jest wykorzystywana bezpośrednio lub stanowi domieszkę materiałów wykorzystywanych do budowy i uszczelniania sieci wodociągowych, a ich obecność w wodzie uzdatnionej może być związana z pracami modernizacyjnymi trwającymi na terenie obiektu.

Z kolei, analiza wody dystrybuowanej w obszarze zasilania SUW2 wykazała wzrost zawartości najdrobniejszych fragmentów MP w porównaniu z wodą tłoczoną z stacji do sieci. Liczba cząstek zaliczanych do frakcji 2 – 20 μm wzrosła niemal dwukrotnie w porównaniu z wodą uzdatnioną, co może wskazywać na wtórne zanieczyszczenie wody produktami degradacji rur wykonanych z tworzyw sztucznych i/lub wymywaniem MP o bardzo małych rozmiarach z osadów korozyjnych, pokrywających wnętrza rur wykonanych ze stopów metali. Natomiast stężenie MP

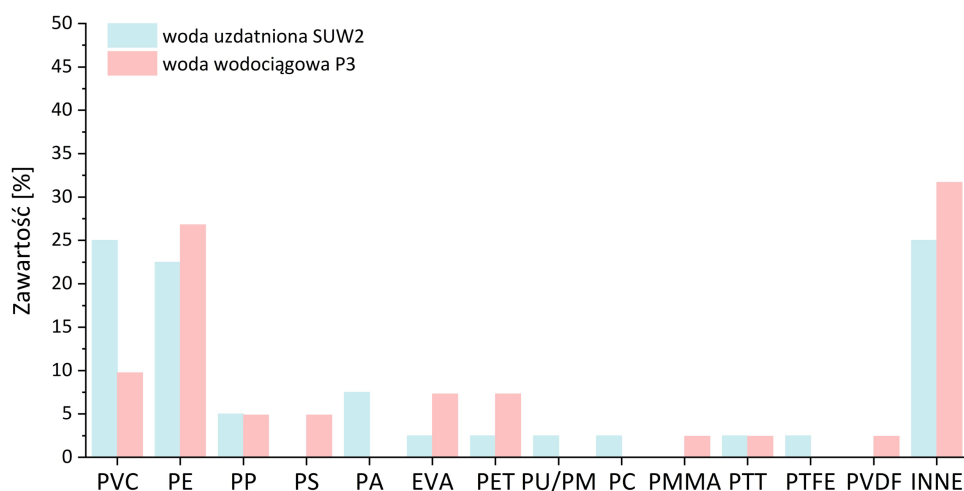
o wymiarach $> 20 \mu\text{m}$ (wszystkie analizowane frakcje) zmniejszyło się, co może być związane z ich zatrzymywaniem na powierzchni porowatych osadów korozyjnych i/lub „galaretowatych” biofilmów. Średnia całkowita liczba cząstek MP wyizolowanych z wody dystrybuowanej w okresie prowadzenia badań wynosiła $833,7 \pm 60,8 \text{ MP/L}$ (Tabela 13). Dostępne wyniki badań, przeprowadzonych na całym świecie, wskazują na dużą różnorodność zarówno stężenia, jak i rozkładu wielkości MP oznaczanych w sieciach wodociągowych. Wyniki uzyskane dla wody pochodzącej z miejskich sieci dystrybucyjnych w Brazylii, wskazują na 100% zawartość cząstek mniejszych bądź równych $50 \mu\text{m}$ [6]. Z kolei, charakterystyka wielkości MP w źródłach miejskich w Chinach wykazała znacznie większą różnorodność – zawartość najmniejszych frakcji MP ($1 - 50 \mu\text{m}$) wahała w zakresie 31 – 100%, natomiast udział procentowy cząstek o zdecydowanie większych rozmiarach ($100 - 500 \mu\text{m}$) osiągał poziom ok. 40% [174].

Tabela 13. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód z SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2

Miejsce poboru	Liczba cząstek [MP/L]			
	2-20 μm	20-50 μm	50-100 μm	>100 μm
Woda uzdatniona SUW2	$478,2 \pm 84,8$	$40,1 \pm 9,5$	$7,2 \pm 3,8$	$4,8 \pm 1,6$
Woda wodociągowa P3	$808,7 \pm 241,4$	$17,1 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,8$



Rys. 69. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie uzdatnionej SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2



Rys. 70. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie uzdatnionej SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2

Analiza jakościowa MP wyizolowanych z wody dystrybuowanej (P3) w obszarze zasilania SUW2, wykazała wyraźną różnicę w liczbie cząstek identyfikowanych jako PVC w porównaniu z ich ilością w wodzie po procesie uzdatniania (spadek o 15,2%) (Rys. 70). Wzrósł natomiast udział procentowy fragmentów PE, PET, PS i EVA, a udziały procentowe PP i PTT pozostały bez zmian. Ilość niezidentyfikowanych cząstek wynosiła ponad 32%, co wskazuje na wysoki stopień degradacji wyizolowanych MP. Wśród zidentyfikowanych tworzyw nie odnotowano obecności PA, PU/PM i PC. Obniżona liczebność cząstek o wymiarach $> 20 \mu\text{m}$ oraz mniejsze, niż w wodzie uzdatnionej, zróżnicowanie materiałowe MP wykazane dla wody dystrybuowanej może mieć związek z zatrzymywaniem fragmentów tworzyw na osadach korozyjnych i biofilmach. Sieć wodociągowa w obszarze zasilania SUW2 w przeważającej części zbudowana jest z rur metalowych o bardzo długim okresie eksploatacji, a obecne w metalowych rurociągach porowate osady korozyjne mają zdolność zatrzymywania i akumulacji cząstek MP, co zostało potwierdzone w jednej z naszych publikacji [239]. Jak wykazały badania, produkty korozji wiążące przez lata w swojej strukturze drobiny MP, mogą stanowić obok starzejących rur przesyłowych z tworzyw sztucznych kolejne źródło MP w wodzie pitnej [185,239]. Potwierdzeniem tego może być obecność wśród wyodrębnionych MP dla wody z P3, cząstek PS i PVDF, nieoznaczanych w wodzie wprowadzanej do sieci. Co więcej, same osady mikrobiologiczne obserwowane na ścianach przewodów wodociągowych również mogą kumulować cząstki MP, a następnie uwalniać je do przepływającej wody pod wpływem zmiennych warunków hydraulicznych. Chen i in. [369] zaobserwował tendencję MP do tworzenia skupisk w biofilmie, a rozmiar cząstek tworzących skupiska zależał od prędkości przepływu wody. Przy niższych prędkościach przepływu (0,55 – 0,95 m/s) cząstki MP gromadzące się w biofilmach miały rozmiar $> 5 \mu\text{m}$, natomiast zwiększenie prędkości przepływu wody (1,14 – 1,40 m/s) sprzyjało gromadzeniu MP o mniejszych

rozmiarach. Autorzy zaobserwowali też, że zmiany prędkości przepływu powodowały odrywanie osadów i uwalnianie MP do wody. Zatrzymane na długi czas w produktach korozji fragmenty tworzyw sztucznych, poddawane są stałej ekspozycji na pozostały środek dezynfekcyjny, a także działanie mikroorganizmów tworzących biofilmy, co intensyfikuje ich degradację i utrudnia jednoznaczną identyfikację.

6.4.3. Ocena ryzyka ekologicznego

W konsekwencji licznych doniesień dotyczących obecności MP w środowisku wodnym, Unia Europejska wprowadziła istotne zmiany legislacyjne w zakresie kontroli jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [46]. Choć nie określono jeszcze jednoznacznych norm, dotyczących dopuszczalnego stężenia MP w wodzie pitnej, zapisy dyrektywy zobowiązują państwa członkowskie do wdrożenia procedur oceny ryzyka i identyfikacji potencjalnych zagrożeń, wynikających z obecności MP w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Z punktu widzenia ochrony zdrowia i środowiska wodnego, kluczowe znaczenie ma nie tylko detekcja cząstek MP, ale również ocena ich właściwości chemicznych, źródeł pochodzenia oraz zdolności do migracji w systemach zaopatrzenia w wodę. Mikroplastiki obecne w wodzie pitnej mogą pochodzić z różnych źródeł. Cząstki najczęściej identyfikowane w niniejszej pracy, czyli polietylen (PE), polipropylen (PP) czy polichlorek winylu (PVC), w znaczącym stopniu mogą dostawać się do wody na skutek trwających procesów degradacji materiałów w systemach wodociągowych. Zjawisko to jest szczególnie nasilone w starszych odcinkach sieci, gdzie procesy korozyjne oraz rozwój biofilmów sprzyjają niszczeniu materiałów. Wykazana powyżej obecność MP we wszystkich analizowanych próbach, stanowi potwierdzenie ich występowania w wodzie pitnej oraz wskazuje na istotną rolę systemów dystrybucji jako źródła wtórnego zanieczyszczenia wody mikroplastikiem.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono ocenę ryzyka ekologicznego związanego z obecnością mikroplastiku w monitorowanym systemie dystrybucji wody pitnej (SDWP), z wykorzystaniem trzech uzupełniających się wskaźników: wskaźnika obciążenia zanieczyszczeniem (PLI, ang. *Pollution Load Index*), wskaźnika chemicznego ryzyka polimerowego (H, ang. *Hazard Score*) oraz wskaźnika ryzyka zanieczyszczenia (PRI, ang. *Pollution Risk Index*) (Tabela 14). Wskaźniki te są integralnym elementem modelu rankingowego klasyfikacji zagrożeń opracowanego przez Lithner z zespołem [315]. Model ten obejmuje podział tworzyw sztucznych generujących MP na pięć poziomów zagrożeń na podstawie Globalnie Zharmonizowanego Systemu Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów ONZ (2009), przy uwzględnieniu szkodliwości użytych podczas produkcji substratów (głównie monomerów, ale w przypadku niektórych

tworzyw sztucznych, np. PVC, wzięto pod uwagę również substancje dodatkowe tj. plastyfikatory). Ponad 50% sklasyfikowanych przez Lithner i in. [315] tworzyw sztucznych, określono jako niebezpieczne, czyli takie które podczas wytwarzania, użytkowania lub w wyniku zużycia eksploatacyjnego mogą stanowić źródło zanieczyszczenia wody przez substancje niebezpieczne lub produkty ich degradacji. Wśród najbardziej niebezpiecznych polimerów wyróżniono poliuretany, poliakrylonitryle, poli(chlorek winylu), żywice epoksydowe i kopolimery styrenowe. Model ten w połączeniu z wskaźnikami PLI oraz PRI stanowi przydatne narzędzie, pozwalające identyfikować obszary charakteryzujące się wysokim ryzykiem ekologicznym i stosować odpowiednie działania w celu obniżenia stopnia zagrożenia [316,370–372].

Tabela 14. Kategorie stosowane dla wskaźnika obciążenia mikroplastikami (PLI), oceny ryzyka polimerowego (H) i wskaźnika ryzyka zanieczyszczenia (PRI) [371]

PLI		PRI	Kategoria ryzyka	H	Kategoria ryzyka
>1	Zanieczyszczenie	<150	Bardzo niskie	0-10	I
		150-300	Niskie	10-100	II
		300-600	Umiarkowane	101-1000	III
		600-1200	Wysokie	1001-10000	IV
		>1200	Bardzo wysokie	>10000	V

Porównanie wyznaczonych wskaźników PLI, PRI i H dla monitorowanych stacji uzdatniania (SUW1, SUW2) wraz z wartościami wyznaczonymi dla próbek wód pobranych z sieci dystrybucji wody pitnej (P1, P2, P3) w obszarze zasilania poszczególnych stacji, pozwoliło oszacować rzeczywiste zagrożenie ekologiczne wynikające z obecności MP w wodzie wodociągowej. Podstawą stwierdzenia wystąpienia zanieczyszczenia jest wartość PLI, która odnosi się jedynie do ilości MP w wodzie. Wszystkie analizowane lokalizacje, w ujęciu indywidualnym i zbiorczym, przekraczają wartość graniczną 1 dla tego parametru, co jednoznacznie świadczy o obecności MP w analizowanych wodach. Wartości PLI_i dla obu badanych SUW są zbliżone, jednak ilość MP na SUW2 jest nieco wyższa, co prawdopodobnie związane jest z prowadzonymi tam pracami modernizacyjnymi. Natomiast w obrębie sieci dystrybucyjnej wyznaczone wartości indywidualnego wskaźnika obciążenia zanieczyszczeniem są wyższe niż dla obu SUW-ów. Podobne wartości PLI_i odnotowano dla P1 (obszar zasilania SUW1) oraz P3 (obszar zasilania SUW2), co wynika z lokalizacji w niewielkiej odległości od stacji uzdatniania. W przypadku obszaru zasilania SUW2, obserwowany wzrost PLI_i jest mniejszy niż dla SUW1, co wynika z odmiennej struktury materiałowej sieci wodociągowej w tamtym obszarze (przeważającą część rurociągów stanowią przewody ze stopów metali). Najwyższy poziom zanieczyszczenia odnotowano w punkcie P2 ($PLI_i = 14,098$), zlokalizowanym w dużej odległości od stacji uzdatniania SUW1. Wskazuje to na istotny wzrost zanieczyszczenia wody MP na skutek długotrwałego kontaktu z ulegającymi degradacji tworzywami użytymi do budowy sieci przesyłowej. Oznacza to, że długość

sieci oraz materiały użyte do jej budowy mają istotny wpływ na poziom wtórnego zanieczyszczenia w obrębie SDWP.

Stopień ryzyka ekologicznego zależy nie tylko od ilości MP, ale również ich różnorodności. Jak już wcześniej wspomniano, niektóre tworzywa sztuczne składają się z substancji, które mogą stanowić ryzyko dla zdrowia, przez co klasyfikowane są jako niebezpieczne. W oparciu o poziomy ryzyka opisane przez Kabir i in. [371] ustalono, że próbki pobrane na SUW1 oraz w punktach zasilanych przez SUW1, charakteryzują się umiarkowanym ryzykiem chemicznym (poziom III), natomiast w próbkach wody uzdatnionej pobranej na wyjściu z SUW2 znajdują się drobiny polimerów identyfikowanych jako niebezpieczne, przez co ryzyko chemiczne w tym punkcie jest wysokie ($H_i = 1457$) (Tabela 15), co należy powiązać przede wszystkim z prowadzonymi na obiekcie pracami modernizacyjnymi.

Wartość łącznego ryzyka ekologicznego, wynikającego z ilości oraz rodzaju MP, określa wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia. Wartość PRI, wyznaczona łącznie dla SUW1 i jej obszaru zasilania, wskazuje na niższy stopień zanieczyszczenia MP w porównaniu z SUW2, przy jednoczesnym niższym udziale tworzyw sztucznych określonych jako niebezpieczne (Tabela 15). Wszystkie badane odcinki infrastruktury wodociągowej charakteryzują się wartością PRI_i większą niż 1200, co klasyfikuje je jako obszary o bardzo wysokim ryzyku ekologicznym.

Przeprowadzone badania pozwoliły na zidentyfikowanie punktu o najwyższej łącznej wartości ryzyka, tzw. hotspotu zanieczyszczenia, którym jest punkt P2, położony w dużym oddaleniu od SUW1, charakteryzujący się najwyższą zawartością MP ($PLI_i = 14,098$), wysokim wskaźnikiem chemicznego ryzyka polimerowego ($H_i = 784$) oraz najwyższym wskaźnikiem ryzyka zanieczyszczenia ($PRI_i = 11053$) (Tabela 15).

Tabela 15. Wartości wskaźników dla analizowanych obszarów (SUW1/P1/P2 oraz SUW2/P3)

	PLI_i	PLI	H_i	H	PRI_i	PRI
SUW 1	6,393	8,530	530	613	3474	5227
P1	6,885		553		3719	
P2	14,098		784		11053	
SUW 2	6,557	6,640	1457	869	9553	5771
P3	6,721		519		3486	

Sporządzona ocena ryzyka ekologicznego związanego z obecnością drobin tworzyw sztucznych w SDWP jednoznacznie podkreśla znaczenie problemów, jakimi są brak skutecznych metod usuwania mikroplastiku podczas procesów uzdatniania wody oraz jej wtórne zanieczyszczenie podczas przesyłu do konsumentów. Co więcej, uzyskane rezultaty dowodzą, że dla bezpieczeństwa wody pitnej znaczenie ma nie tylko stężenie, ale również skład chemiczny

MP, przy czym największe zagrożenie stanowią cząstki uwalniane z materiałów budujących infrastrukturę wodociągową.

6.5. Związki organiczne i nieorganiczne stanowiące chemiczne wtórne zanieczyszczenie wody pitnej

Skutkiem długotrwałego kontaktu infrastruktury wodociągowej z wodą płynącą pod zwiększonym ciśnieniem oraz specyficznymi warunkami panującymi w sieci wodociągowej (m.in. obecność pozostałego środka dezynfekcyjnego, zmiany prędkości przepływu wody) jest stopniowa degradacja materiałów przesyłowych. W jej wyniku, do wody migrują nie tylko cząstki mikroplastiku, ale również rozpuszczalne w wodzie produkty degradacji tworzyw sztucznych oraz ich domieszki (m.in. użyte przy produkcji rozpuszczalniki, plastyfikatory i inne substancje dodatkowe). Zjawisko to może prowadzić do wtórnego zanieczyszczenia chemicznego przesyłanej wody, a także do obniżenia jej parametrów jakościowych, co bezpośrednio wpływa na bezpieczeństwo i ocenę przydatności wody do spożycia przez konsumenta. Z tego względu, niezwykle istotna jest identyfikacja związków mogących migrować do wody z rur oraz okładzin przeznaczonych do instalacji w systemach wodociągowych. Zagadnienie to ma kluczowe znaczenie nie tylko dla utrzymania wysokiej jakości wody pitnej, ale również dla zgodności z aktualnymi wymaganiami prawnymi, w tym przepisami unijnymi dotyczącymi materiałów mających kontakt z wodą pitną [46].

6.5.1. Poli(chlorek winylu) jako źródło zanieczyszczenia chemicznego wody pitnej

Na podstawie omówionych w poprzednim rozdziale badań, mających na celu ocenę ryzyka ekologicznego, można wnioskować o ogromnym wpływie rodzaju materiału tworzącego MP na stopień szkodliwości dla środowiska [315]. Opracowany przez Lithner z zespołem [315] system klasyfikujący tworzywa sztuczne ze względu na stopień zagrożenia środowiskowego oparto o ocenę właściwości, toksyczności i wpływu na zdrowie wszystkich monomerów oraz substancji dodatkowych użytych do ich wytworzenia. Niestety, pełen skład tworzyw sztucznych, szczególnie w odniesieniu do użytych dodatków, często jest tajemnicą producentów, co znacznie utrudnia przeprowadzenie dokładnej i pełnej oceny [373,374].

Według kryteriów ustalonych przez Lithner i in. [315], PVC należy do grupy materiałów charakteryzujących się najwyższym poziomem zagrożenia, co bezpośrednio związane jest z monomerem stosowanym do jego produkcji, tj. chlorkiem winylu. Ze względu na swoje rakotwórcze właściwości, związek ten został zakwalifikowany do kategorii najwyższego ryzyka (klasa V) [315]. Ponadto, podczas produkcji rur PVC do polimeru dodawane są różnego rodzaju plastyfikatory, wśród których wiele uznawanych jest za toksyczne i szkodliwe dla rozrodczości,

jak np. ftalan benzylobutyli (BBP), również zaliczany do klasy V. Poziomy zagrożenia dla PVC, w oparciu o zastosowany model ryzyka i poziom wiedzy o składzie tworzywa, ustalono na poziomie: 5001 dla tworzyw zawierających 50% plastyfikatorów nieklasyfikowanych, 10 001 dla tzw. sztywnego PVC (100% chlorku winylu) oraz 10 551 dla PVC, w którym 50% plastyfikatorów stanowi ftalan benzylobutyli. Wartości te są bardzo wysokie w porównaniu z innymi popularnymi w sektorze wodociągowym tworzywami sztucznymi, takimi jak PE (poziom zagrożenia 11) czy PP (poziom zagrożenia 1), co pozwala stwierdzić, że rury oraz mikroplastik pochodzący z PVC stanowią poważne zagrożenie ekologiczne.

6.5.1.1. Migracja związków organicznych z PVC

Eksploatacja rur PVC wiąże się z ryzykiem wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej związkami uwalnianymi z materiału, w tym nieprzereagowanym chlorkiem winylu, którego maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej według obowiązujących norm wynosi 0,5 µg/L [46]. Wśród związków o wysokiej toksyczności uwalnianych z PVC istotne miejsce zajmują ftalany, pełniące funkcję plastyfikatorów [104]. W badaniach porównawczych potencjału uwalniania ftalanów z rur PEX i cPVC wykazano, że w wodzie po kontakcie z cPVC oznacza się ich znacznie więcej, a dominującymi przedstawicielami tej grupy są ftalan dibutyli (DBP), ftalan dietyli (DEP) oraz ftalan benzylobutyliowy (BBP) [375]. Poza tym, rury PVC wykazują się wysokim potencjałem uwalniania do wody związków halogenowych, węglowodorów oraz pochodnych węglowodorów, takich jak aldehydy, ketony czy alkohole [104]. Wyniki badań własnych, dotyczących oceny wpływu temperatury wody, a także czasu kontaktu z materiałem na proces uwalniania związków chemicznych z rur PVC do wody, w dużym stopniu potwierdziły rezultaty prezentowane przez innych autorów. W analizowanych próbkach wód nie stwierdzono obecności chlorku winylu, jednak dominującą grupę zidentyfikowanych związków stanowiły plastyfikatory oraz związki powstające w wyniku ich rozpadu (Tabela 16). Podczas kontaktu PVC z wodą o temperaturze 15 °C, do wody migrowały ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan dibutyli (DBP) oraz ftalan diizobutyli (DIBP), które mogą działać szkodliwie na rozrodczość [375,376]. W ostatnich latach nowoczesne technologie produkcyjne skierowane są na stosowanie plastyfikatorów uznawanych za bezpieczne, jak np. tereftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHT), który również został zidentyfikowany w analizowanej wodzie [376,377]. W wodzie zimnej oznaczono też obecność związków halogenowych: 1-chlorotetradekanu oraz 1-chlorododekanu oraz liczne aldehydy, ketony i węglowodory alifatyczne (Tabela 16). W podwyższonej temperaturze do wody migrowały również związki, które mogą być zanieczyszczeniem poprodukcyjnym PVC, np. dekahydronaftalen oraz produkty degradacji plastyfikatorów, np. 2-etyloheksan-1-ol, zidentyfikowany we wszystkich analizowanych wodach [104].

Tabela 16. Związki organiczne uwalniane z PVC do wody w warunkach laboratoryjnych

Nazwa związku	Warunki uwalniania		Źródło
	Temperatura [°C]	Czas [tydzień]	
Ftalan diizobutyli (DIBP)	15/30	6	[104,373,376]
Tereftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHT)	15/30	6	
Ftalan dibutyli (DBP)	15	1-6	
Tereftalan dimetyli (DMT)	-	1-6	
Ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP)	15	1-3	[376,377]
Ftalan hept-3-ylo-izobutyli	-	2-6	b.d.
Ftalan 6-etylo-3-oktylobutyli	-	3-6	b.d.
Ftalan cyklobutyloizobutyli	-	4-6	b.d.
Ftalan bis(2-propylopentyli)	-	4-6	b.d.
Adypinian dioktyli (DOA)	-	1-5	[378]
Cytrynian acetylotributyli (ATBC)	-	1-3	[377]
2-etyloheksan-1-ol	15/30/60	1-6	[104]
1,2,3,4,4a,5,6,7,8,8a-dekahydronaftalen (dekahydronaftalen)	60	4-6	b.d.
Toluen	15/30	1-4	[104]
Aldehydy: dekanal, pentanal, dodekanal	15/30	1-6	
Ketony: butan-2-on, 2-metylopentan-2-on, 1,1-dichloropropan-2-on	15/30	1-6	
Węglowodory: dekan, tetradekan, heptan	15/30	1-6	
Związki halogenowe: 1-chlorododekan, 1-chlorotetradekan	15	6	

Wyniki badań nad tempem migracji zanieczyszczeń z PVC do wody przeprowadzone w reaktorach statycznych wykazały, że w pierwszych tygodniach z materiału uwalniane są zarówno plastyfikatory ftalanowe, jak i nieftalanowe (estry kwasu adypinowego oraz cytrynowego) oraz szereg węglowodorów, aldehydów i ketonów wykorzystywanych m.in. jako substraty przy produkcji tworzywa (Tabela 16). Po upływie 3 tygodni odnotowano zanik DEHP i ATBC, natomiast DBP i DMT obecne były przez cały okres prowadzenia badań, co wskazuje na ich stałą migrację z PVC do wody. Co więcej, w dalszej fazie eksperymentów w badanych wodach oznaczano DOA oraz szereg innych ftalanów, wykorzystywanych jako dodatki poprawiające elastyczność PVC (np. ftalan 6-etylo-3-oktylobutyli) i/lub będących produktami degradacji tworzywa. Uwalnianie znacznych ilości ftalanów, szczególnie w pierwszych dniach użytkowania rur PVC, sygnalizował już Ye z zespołem [118]. Po początkowym wzroście ich stężenia w wodzie autorzy odnotowali ustalenie się stanu równowagi (45 dni), po którym nastąpił ponowny wzrost stężenia ftalanów. Z kolei Henkel i in. [376], analizując dynamikę uwalniania DEHP oraz DEHT z mikroplastików PVC stwierdzili, że okresy półtrwania desorpcji ftalanów z badanych cząstek wynoszą ponad 500 lat, przy czym procesy te mogą być silnie zależne od czynników środowiskowych.

Interesującym zjawiskiem była obecność w analizowanych wodach nieftalanowych plastyfikatorów ATBC i DOA, stosowanych w produkcji tworzyw sztucznych przyjaznych

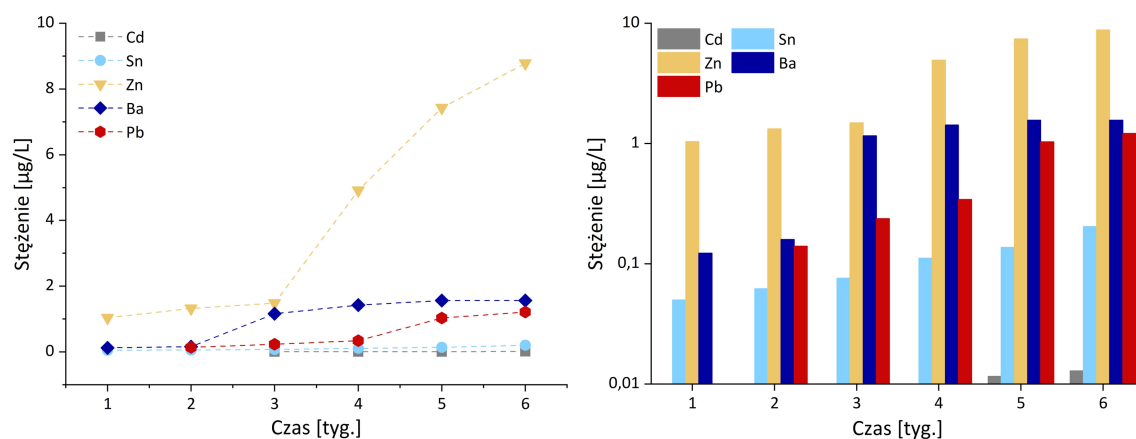
środowisku, przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz zastosowań medycznych [373,377,378], co wskazuje na rozwój w sektorze produkcji materiałów przeznaczonych do kontaktu z wodą pitną, skierowany na stosowanie bezpiecznych plastyfikatorów jako alternatywy dla powszechnie używanych ftalanów. Z drugiej strony niepokojący jest fakt, że związki te uwalniane są z materiału stosunkowo szybko, co może wskazywać na problemy z ich odpowiednim wiązaniem z matrycą polimerową.

Przez cały okres trwania eksperymentu w badanych wodach oznaczano liczne aldehydy, ketony i węglowodory, których obecność nie powodowała istotnych zmian zapachu wody, co pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi [89,379]. Jednak stałe uwalnianie do wody drobnocząsteczkowych związków organicznych jest zjawiskiem niekorzystnym i bardzo niepokojącym, bowiem stanowią one łatwo dostępne źródło węgla dla mikroorganizmów bytujących w sieci wodociągowej [10,253,380]. Współistnienie zdegradowanej, porowatej struktury PVC z dostępnością substancji odżywczych, stwarza warunki sprzyjające rozwojowi biofilmów na powierzchni rur wodociagowych, co może mieć negatywny wpływ zarówno na parametry organoleptyczne, jak i stabilność biologiczną przesyłanej wody.

6.5.1.2. Migracja z PVC zanieczyszczeń nieorganicznych

Poza zanieczyszczeniami organicznymi, z rur PVC mogą uwalniać się również jony metali, pełniące rolę stabilizatorów termicznych tworzywa [33,116,127]. W wodach pobieranych w czasie z reaktorów statycznych oznaczono Cd, Sn, Zn, Ba i Pb (LOD odpowiednio: 0,004; 0,015; 0,120; 0,091 i 0,064 µg/L), a ich stężenie wzrastało wraz z wydłużeniem czasu trwania eksperymentu (Rys. 71). Szczególnie niepokojąca, w kontekście bezpieczeństwa wody, jest obecność Pb i Cd, ze względu na ich wysoką toksyczność (maks. dopuszczalne stężenie: Pb < 10 µg/L; Cd < 5 µg/L [46]). Jony ołowiu oznaczono po raz pierwszy po 7 dniach kontaktu z PVC. W kolejnych 3 tygodniach stężenie Pb stopniowo wzrastało, by po 5 tygodniach gwałtownie wzrosnąć do poziomu 1,034 µg/L (Rys. 71). Nagły skok i utrzymująca się tendencja wzrostowa stężenia ołowiu w wodzie może wskazywać, że stabilizatory ołowiowe są uwalniane dopiero po pojawieniu się mikrouszkodzeń powierzchni tworzywa. Z kolei, stężenie Cd przez pierwsze dwa tygodnie utrzymywało się na poziomie poniżej LOD, a następnie wzrosło do wartości 0,013 µg/L po 6 tygodniach kontaktu z PVC (Rys. 71). Jony Sn, Ba i Zn oznaczane były w wodzie od początku trwania eksperymentu, co wskazuje, że z PVC w pierwszej kolejności wymywane są stabilizatory cynowe, a także stabilizatory w postaci mydeł metalicznych (prawdopodobnie w konfiguracji Ba/Cd, Ba/Cd/Zn lub Ba/Zn) [33,116,127], które są słabiej związane z polimerem, niż te na bazie ołowiu (Rys. 71).

Proces migracji jonów metali z rur PVC do przesyłanej wody potęguje wzrost temperatury. Przykładowo dla Sn po 7 dniach kontaktu z wodą o temperaturach 15°C, 30 °C i 60 °C oznaczono odpowiednio 0,023; 0,032 i 0,040 µg/L. Podobne trendy odnotowano dla Pb, Cd, Ba i Zn, co pozostaje w zgodzie z dostępnymi danymi literaturowymi [35,354] i wskazuje, że na zanieczyszczenie metalami najbardziej narażone są wody wodociągowe produkowane z wód powierzchniowych, których temperatura w okresach letnich może przekroczyć nawet 25 °C.



Rys. 71. Zmiany stężenia jonów metali migrujących do wody z powierzchni PVC w zależności od czasu kontaktu

6.5.2. Potencjał migracji związków organicznych z PE i ich wpływ na parametry organoleptyczne wody pitnej

Wysoki potencjał rur polietylenowych do uwalniania związków organicznych do wody został już zasygnalizowany w literaturze [28,36,37]. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy potwierdziły tendencje rur PE do uwalniania do wody lotnych związków organicznych, powodujących pogorszenie jej parametrów fizykochemicznych [107], na skutek degradacji materiału i/lub w efekcie migracji zatrzymanych w strukturze zanieczyszczeń poprodukcyjnych m.in. stosowanych rozpuszczalników. Co więcej, z PE do wody migrowały również różnego rodzaju dodatki technologiczne, szczególnie związki pełniące funkcje antyutleniaczy i plastyfikatorów oraz produkty ich degradacji [79,80,82]. W badaniach temperaturowych, w wodzie po kontakcie z PE, zidentyfikowano przede wszystkim związki fenolowe oraz chinony, których obecność jest wynikiem stosowania dodatków o właściwościach przeciwutleniających. W Tabeli 17 przedstawiono wybrane substancje chemiczne zidentyfikowane w analizowanych wodach o różnej temperaturze (15 °C, 30 °C, 60 °C) wraz z ich pochodzeniem. Najwięcej zanieczyszczeń wyizolowano i zidentyfikowano w wodzie o temperaturze 15 °C, natomiast najmniej w wodzie o temperaturze 60 °C, co może świadczyć o podwyższonej lotności uwalnianych związków lub o ich niskiej stabilności termicznej. O niestabilności niektórych dodatków technologicznych oraz samych związków uwalnianych do wody raportowała Kalweit i in. [308], opisując hydrolizę

7,9-di-tert-butylo-1-oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dionu (produkt degradacji antyutleniacza Irganox 1010 o nazwie Arvin 8, obecnie normowany w wodzie pitnej na terenie UE na poziomie 100 mg/L [381,382]), jednego ze związków najczęściej wskazywanych jako wtórne zanieczyszczenie wody pitnej. Autorka wykazała, że związek ten w podwyższonej temperaturze (60 °C), w środowisku wodnym, szybko przekształca się w kwas 3-(3,5-di-tert-butylo-1-hydroksy-4-oks-2,5-cyklo-heksadien-1-ylo) propionowy, co potwierdzono również w badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy. Dodatkowo, niezależnie od temperatury w analizowanych ekstraktach uzyskanych po 6 tygodniach eksperymentu wykryto obecność 3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionianu metylu, który jest bezpośrednim produktem degradacji cząsteczki Irganox-u 1010, co świadczy o stosunkowo szybkim rozkładzie antyutleniacza.

Tabela 17. Związki organiczne uwalniane z PE do wody w warunkach laboratoryjnych (temp. wody 15 °C, 30 °C i 60 °C) oraz ich możliwe pochodzenie

Nazwa związku	Pochodzenie	Źródło
2,6-di-tert-butylo-4-hydroksy-4-metylo-cykloheksa-2,5-dien-1-on	Oksydacja antyutleniacza (BHT)	[104,373]
3,5-di-tert-butylo-4-hydroksybenzaldehyd		
2,6-di-tert-butylo-1,4-benzochinon		
Ogółem związki fenolowe: 2,4-dimetylofenol, 4-etylofenol, fenol	Degradacja antyutleniaczy	
7,9-di-tert-butylo-1- oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dion	Degradacja Irganox 1010	[104,309,373]
kwas 3-(3,5-di-tert-butylo-1-hydroksy-4-oks-2,5-cyklo-heksadien-1-ylo) propionowy		
3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian metylu		b.d.
Ftalan dibutyli	Plastyfikator	[104,373]
Cytrynian tributylu		[377]
2-etyloheksan-1-ol	Degradacja plastyfikatorów	[104]
2-metylobutanian metylu		
Cykloheksanon		
2-etylotetrahydrofuran	Rozpuszczalnik	
1,3-benzotiazol	Stabilizator	
Styren	Zanieczyszczenie	

Z kolei inny popularny antyutleniacz, którym jest 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol (BHT), również wykazuje tendencje do degradacji, zwłaszcza pod wpływem środków dezynfekcyjnych zawierających chlor, w wyniku dwóch głównych reakcji tzn. utleniania podstawnika alkilowego oraz utleniania układu pierścieniowego [383]. Efektem tych procesów jest powstawanie pochodnych, charakteryzujących się stabilnością w wodzie, nawet w obecności kwasu podchlorowego, do których należy m.in. zidentyfikowany w niniejszych badaniach 3,5-di-tert-butyl-4-hydroksybenzaldehyd [383] (Tabela 17). Inne związki powstające na skutek

procesów degradacji BHT, charakteryzują się niższą stabilnością i ulegają dalszym przemianom, których kinetyka zależy nie tylko od stężenia związków zawierających chlor, ale także od pH [383].

Przeważająca część związków zidentyfikowanych podczas zrealizowanych badań (Tabela 17 i 18) pokrywa się ze związkami sygnalizowanymi w literaturze jako wtórne zanieczyszczenia wody, których obecność związana jest z użytkowaniem rur PE [104]. Wśród nich dominują estry (m.in. estry kwasów alkilofenolowych), alkohole, ketony, fenole i aldehydy oraz dodatki technologiczne inne niż antyutleniacze np. plastyfikatory.

Dynamikę uwalniania do wody niepożądanych związków organicznych z rur PE analizowano w układzie przepływowym. Najwięcej związków zidentyfikowano w wodach po etapie rozruchowej dezynfekcji układu wodą zawierającą podwyższone stężenie chloru ($1 \text{ mgCl}_2/\text{L}$) oraz w początkowym okresie eksploatacji modelu (pierwsze 6 miesięcy). Zarówno w części stagnującej, jak i przepływowej, do wody uwalniane były związki stosowane jako substancje dodatkowe (antyutleniacze, stabilizatory, plastyfikatory) lub substancje, których obecność w wodzie jest ściśle związana z ich stosowaniem, w tym zidentyfikowane podczas badań laboratoryjnych 7,9-di-tert-butylo-1-oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dion i 2,4-dimetylofenol, których obecność sygnalizowana jest również w licznych badaniach opisanych w literaturze [79,80]. Zidentyfikowano także pozostałości poprodukcyjne, głównie w postaci rozpuszczalników takich jak np. toluen czy etanol (Tabela 18). Efektem kontaktu PE z wodą zawierającą $1 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ chloru było generowanie ubocznych produktów dezynfekcji, w postaci związków z wbudowanym w strukturę chlorem. Należy jednak podkreślić, że podczas całego okresu pracy modelu badawczego, w analizowanych wodach identyfikowano chlorowane pochodne węglowodorów (np. 2,2-dichloroetanol), a także rakotwórcze trihalometany (THM), takie jak bromochlorometan, bromodichlorometan oraz dibromochlorometan. Obecność licznych chlorowanych pochodnych, nieidentyfikowanych w wodzie zasilającej model, może świadczyć o uwalnianiu z PE reaktywnych, niskocząsteczkowych związków organicznych, stanowiących ich prekursorzy. Ze względu na dobrze udokumentowany negatywny wpływ na zdrowie, stężenie THM w wodzie pitnej jest normowane na poziomie $100 \text{ }\mu\text{g/L}$ dla sumy THM, a dla trichlorometanu i bromodichlorometanu ustalone są indywidualne progi wynoszące odpowiednio 30 i $15 \text{ }\mu\text{g/L}$ [45,46].

Tabela 18. Związki uwalniane do wody z PE w zależności od okresu eksploatacji (warunki modelowe)

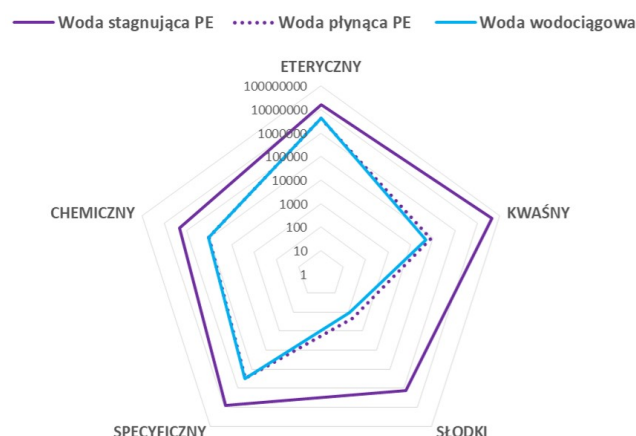
Okres uwalniania	Nazwa związku
Rozruch oraz początek eksploatacji	7,9-di-tert-butylo-1- oksaspiro-[4.5]-deka-6,9-dien-2,8-dion
	2,4-di-tert-butylofenol
	Węglowodory: 2,4-dimetyloheptan, toluene, dekan, etylobenzen, butan
	Alkohole: butan-1-ol, etanol
	Ketony: nonan-2-on, butan-2-on, 3,3-dimetylobutan-2-on
	Aldehydy: propanal, heptanal
	Po chlorowaniu: tetrachloroetylen, 2,2-dichloroetanol, 1-chloropropolan-2-on, 1,1-dichloropropalan-2-on, trichloroacetaldehyd
Właściwa eksploatacja (6 – 48 miesięcy)	2-metylobutanian metylu
	2,2-dimetoksypropan
	Ftalan dibutyli
	p-ksylen
	Heksatriakontan
	2-chloro-2-metylobutan
	2,2-dichloroetanol
	butan-2,3-diol
	2-etyloheksan-1-ol
	Kwas muraminowy
	Kwas palmitynowy
	3-hydroksy-3-metylobutan-2-on
	Związki fenolowe: 2,4-di-tert-butylofenol, 2,4,6-tri-tert-butylofenol, 2,6-di-tert-butylo-4-etylofenol
	Trihalometany: bromochlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan
	Ketony: dodekan-3-on, pentandekan-7-on, nonan-3-on, oktan-3-on, dodekan-6-on
	Aldehydy: 3-metylobutanal, furfural, benzaldehyd, nonanal, heksanal, dodekanal, heksadekanal, oktanal
	Alkilobenzeny: 1-nonenylobenzen, heptylobenzen, undecylobenzen
	Kwasy karboksylowe: kwas octowy, kwas mlekowy
	Terpeny: α -pinen, limonen

Podczas dalszej eksploatacji układu modelowego (6 – 48 miesięcy), w wodzie płynącej przez układ, identyfikowano znacznie mniej związków, w porównaniu z etapem rozruchu instalacji oraz wodami po okresowej stagnacji. Analiza wód, szczególnie stagnujących, po dłuższym okresie użytkowania modelu wykazała obecność substancji dodatkowych oraz pozostałości technologicznych, które prawdopodobnie były lepiej związane i/lub zostały zatrzymane w głębszych warstwach struktury materiału, takich jak np. ftalan dibutyli, 2-etyltetrahydrofuran czy terpeny [104]. Ponadto zidentyfikowano alkilobenzenowe produkty degradacji antyutleniaczy m.in. 1-nonenylobenzen, heptylobenzen (Tabela 18).

Niezależnie od czasu eksploatacji układu, w badanych wodach obecne były produkty utleniania i degradacji starzeniowej PE takie jak ketony (np. nonan-3-on, dekan-6-on), aldehydy (np. dodekanal, heptanal), węglowodory (np. dekan) oraz kwasy karboksylowe (np. kwas octowy) [384]. Związki te stanowią źródło biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO), którego zawartość w wodzie jest kluczowa dla rozwoju biofilmu w systemach

wodociągowych [10,253,380]. W testowanym układzie badawczym, obecność galaretowatych błon biologicznych na wewnętrznych ścianach rur, stwierdzono już po niespełna roku eksploatacji. Potwierdzeniem bytowania i aktywności życiowej mikroorganizmów obecnych na powierzchni PE była obecność w analizowanych wodach metabolitów, takich jak kwas mlekowy generowany przez bakterie *Lactobacillus sp.* [385] czy butan-2,3-diol wytwarzany z 3-hydroksy-3-metylobutan-2-onu przez bakterie z rodzaju *Enterobakter* lub *Bacillus* [386]. Co więcej, z wody po stagnacji w długo eksploatowanej rurze, wyizolowano związki budujące komórki bakteryjne oraz ich błony biologiczne. Należą do nich kwas palmitynowy oraz kwas muraminowy, będący składnikiem peptydoglikanu (główny budulec ściany komórkowej wielu bakterii) (Tabela 18).

Dla bezpieczeństwa chemicznego i utrzymania jakości wody wodociągowej dostarczanej konsumentom, bardzo istotna jest analiza potencjalnego wpływu związków stanowiących jej wtórne zanieczyszczenie na parametry normowane [45,46], w tym parametry organoleptyczne (zapach, smak oraz mętność), które według obowiązujących regulacji prawnych, powinny być „akceptowalne dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian”. Opisane powyżej badania identyfikacyjne wykazały, że w wodzie przesyłanej rurami z PE obecne są liczne związki mogące wpływać na jakość wody, a w szczególności na jej zapach. W celu porównania zapachu wody wodociągowej (spełniającej wszystkie kryteria zawarte w przepisach) z wodami po kontakcie z PE (wody: płynąca i po stagnacji, układ modelowy), wytypowano związki pełniące funkcje „markerów zapachu” i przy ich wykorzystaniu opracowano mapy zapachu. Jako markery użyto: ftalan dibutyłu (zapach specyficzny), benzaldehyd (zapach słodki), 2-etyloheksan-1-ol (zapach eteryczny), toluen (zapach chemiczny) i kwas octowy (zapach kwaśny). Mapy zapachu wody wodociągowej i płynącej przez rury PE były zbliżone, przy czym dla wody z modelu odnotowano niewielkie przesunięcie w kierunku zapachów kwaśnego i słodkiego (Rys. 72). Efekt ten bardzo mocno pogłębił się w wodzie stagnującej, w której odnotowano też znacznie podwyższone parametry zapachowe dla zapachu chemicznego, specyficznego oraz eterycznego w porównaniu z wodą wodociągową (Rys. 72). Obserwowane różnice, wyraźnie wskazują na istotny i negatywny wpływ związków organicznych uwalnianych z ulegającego procesom starzeniowym PE na zapach dystrybuowanej wody. Co więcej, wykazane znaczne pogorszenie zapachu wody w okresach stagnacji to niezwykle ważna informacja, bowiem tłumaczy bardzo częste i liczne skargi konsumentów zamieszkujących w obszarach tzw. końców sieci dystrybucyjnej (ang. *dead-ends*) o obniżonym rozbiornie, gdzie często dochodzi do okresowych stagnacji wody w cyklach dobowych i/lub w okresach świątecznych i wakacyjnych. Od wielu lat końcowe fragmenty sieci wodociągowych budowane są z rur polietylenowych i stanowią punkt krytyczny w kontekście utrzymania odpowiedniej jakości wody pitnej w całym łańcuchu dostaw.



Rys. 72. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PE (eksploatacja >12 miesięcy) z zapachem wody wodociągowej

6.5.3. Potencjał migracji związków organicznych z żywic polimocznikowych i ich wpływ na parametry organoleptyczne wody pitnej

Żywice polimocznikowe uznawane są za materiały potencjalnie nadające się do wykorzystania jako powłoki ochronne i konstrukcyjne w systemach mających kontakt z wodą przeznaczoną do spożycia. Jednak specyfika struktury chemicznej tych materiałów, otrzymywanych w wyniku reakcji diizocyjanianów z poliaminami jest złożona, a końcowy skład może znacząco różnić się w zależności od rodzaju zastosowanych substratów oraz dodatków technologicznych. Jak dotąd, praktycznie nie ma informacji na temat zachowania się żywic polimocznikowych w warunkach stałego kontaktu z wodą pitną, co zasygnalizowano w części teoretycznej. Dostępne doniesienia obejmujące działanie wód morskich i deszczowych na żywice, kwestionują ich odporność i stabilność w środowisku wodnym, ze względu na obserwowane zmiany w obrębie ich segmentowej struktury. Zaobserwowano, że woda wnika do domen miękkich i powoduje niszczenie obecnych tam wiązań estrowych, a także może zaburzać strukturę segmentów twardych [299], czego konsekwencją jest powstawanie produktów degradacji w postaci m.in. amin [301]. Literatura naukowa wciąż nie dostarcza danych dotyczących mechanizmów migracji oraz potencjału uwalniania niepożądanych substancji z żywic polimocznikowych do wody. Brakuje również jednoznacznych korelacji między strukturą chemiczną tych materiałów, a parametrami organoleptycznymi wody pitnej. Ta luka uzasadnia potrzebę badań identyfikujących związki uwalniane z polimocznika, co umożliwi ocenę ich wpływu na jakość i bezpieczeństwo zdrowotne wody przesyłanej przewodami po renowacji.

Badania laboratoryjne dotyczące potencjału uwalniania niepożądanych związków z żywic polimocznikowych PMS i PMN do wód o różnych temperaturach wykazały, że mimo deklarowanego przez producenta analogicznego składu chemicznego, z materiałów tych migrują różne zanieczyszczenia (Tabela 19). Z powłoki PMS, charakteryzującej się gorszymi

parametrami użytkowymi, niezależnie od temperatury, do wody migrowały związki stosowane przede wszystkim jako dodatki, które występowały w okładzinie w postaci niezwiązanej ze strukturą tworzywa. Liczną grupę zidentyfikowanych związków stanowiły plastyfikatory, w tym głównie ftalany, ale również plastyfikatory organofosforanowe stosowane podczas produkcji powłok i pianek poliuretanowych [387] oraz nowoczesny nieftalanowy plastyfikator o nazwie handlowej izobutyrat teksanolu (TXIB) [388]. Wykryto również obecność powszechnie stosowanych stabilizatorów antyoksydacyjnych, a także dodatków pomocniczych (Tabela 19). Analizowane próbki wody, zwłaszcza w przypadku wód o temperaturze 30 i 60 °C, zawierały też produkty degradacji samego materiału w postaci różnorodnych węglowodorów oraz związków zawierających azot (Tabela 19), w tym 2,4-diamino-3,5-dietylotoluen (DETA), który stosowany jest w produkcji m.in. powłok i klejów polimocznikowych. DETA działa jako reaktywny utwardzacz, ponieważ jest to niewielka pierwszorzędowa diamina, która pełni funkcję przedłużacza łańcucha, tworząc domeny sztywne polimocznika w reakcji z izocyjanianami [389]. Obecność DETA w badanych wodach wskazuje, że jest to jeden z komponentów użytych przy produkcji PMS, który jednak nie został zadeklarowany przez producenta jako główny składnik żywicy. Opisywane wcześniej błędy w sposobie mieszania składników powłoki, powodujące obniżenie jej trwałości, spowodowały, że DETA nie spełnił swojej funkcji i w konsekwencji łatwo uwalniał się do wody.

Natomiast w wodzie po kontakcie z powłoką PMN (po modyfikacji sposobu mieszania i nanoszenia), oznaczono zdecydowanie mniej substancji dodatkowych i głównie były to plastyfikatory ftalanowe (Tabela 19). Z kolei, wśród produktów degradacji materiału oraz zanieczyszczeń technologicznych, zidentyfikowano typowe rozpuszczalniki (m.in. toluen), pochodne węglowodorów, w tym głównie aldehydy, a także różnego rodzaju związki azotowe. Obecność związków azotowych może być spowodowana rozpadem segmentów miękkich polimocznika, zachodzącym na skutek oddziaływania wody o podwyższonej temperaturze [299,301]. Istotnym aspektem dla bezpieczeństwa chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej jest fakt, że konsekwencją uwalniania lotnych i biodegradowalnych aldehydów z PMN może być zarówno pogorszenie parametrów organoleptycznych wody (szczególnie zapachu), jak również niekontrolowany rozwój biofilmu w instalacjach wodociągowych pokrytych polimocznikiem. Z drugiej strony wyniki badań laboratoryjnych wskazują na skuteczność zastosowanej modyfikacji mieszania komponentów PMN, dzięki czemu w badanych wodach nie odnotowano obecności substratów stosowanych podczas generowania powłoki, a potencjał uwalniania substancji dodatkowych był zdecydowanie mniejszy.

Tabela 19. Związki organiczne uwalniane z PMS oraz PMN do wody w warunkach laboratoryjnych (temp. wody 15 °C, 30 °C i 60 °C) oraz ich możliwe pochodzenie

Materiał	Uwalniane związki		Temperatura [°C]		
	Pochodzenie	Nazwa związku	15	30	60
PMS	Produkty degradacji, zanieczyszczenia technologiczne	2,4-diamino-3,5-dietylotoluen (DETA)	+	+	+
		oktadekan	+	+	
		3-etylo-3-metyloheptan	+	+	+
		<i>N</i> -metyloformamid	+		+
		<i>N</i> -etylo- <i>N</i> -propylo-3-metyloanilina		+	+
		tetradekan	+	+	+
		heksadekan	+	+	+
		3,3-dimetyloheksan		+	+
		dekan		+	+
		2,6-dimetylononan		+	+
	Plastyfikatory	1,4-dibutylobenzeno-1,4-dikarboksylan	+	+	+
		ftalan bis(2-etyloheksylu)	+	+	+
		ftalan dietylu	+	+	+
		diizomaślan 2,2,4-trimetylopentano-1,3-diolu (Izobutyrat teksanolu (TXIB))	+	+	+
		tris(2-chloropropylo) fosforan	+	+	+
		tributylofosforan		+	+
	Antyutleniacze	2,4-di-tert-butylofenol	+	+	
		2,6-di-tert-butylo-4-hydroksy-4-metylo-cykloheksa-2,5-dien-1-on	+	+	
	Dodatki pomocnicze	<i>N</i> -butylo-benzenosulfonamid	+	+	+
		4,4'-dibenzylloksy bifenyl	+		+
PMN	Produkty degradacji	butano-1-amina	+	+	+
		3-aminopropan-1-ol	+		
		cyklobutyloamina		+	+
		dimetyloamina		+	
		propan-1,2-diamina			+
		butan		+	+
		toluen	+		
		izobutan	+		+
		nonanal	+		
		oktanal		+	
		benzaldehyd			+
		cykloheksanon	+		+
	Plastyfikatory	ftalan dibutyli	+	+	+
		ftalan dietylu	+	+	+
		ftalan diizobutyli	+	+	
		mono-(2-etyloheksylo) adypinian	+	+	+

Testy eksploatacyjne w skali półtechnicznej, przeprowadzone dla żywic PMS i PMN (czas trwania odpowiednio 48 i 36 miesięcy; warunki przepływu i stagnacji wody), potwierdziły obecność większości związków identyfikowanych w testach laboratoryjnych (Tabela 19), jednak w tym przypadku w żadnej z analizowanych wód nie odnotowano obecności DETA. Skład badanych wód płynących i stagnujących zmieniał się wraz z wydłużaniem okresu eksploatacji modelu i czasu stagnacji. Oba testowane materiały charakteryzowały się wysokim potencjałem uwalniania do wody szerokiej gamy związków organicznych, wśród których dużą grupę stanowiły

związki mające wpływ na zapach wody (Tabela 20), co pozostaje w zgodzie z nielicznymi doniesieniami literaturowymi [302]. Analogicznie jak w badaniach laboratoryjnych, PMS charakteryzował się wyższym potencjałem uwalniania do wody zanieczyszczeń organicznych niż PMN, co wskazuje na skuteczność wprowadzonej optymalizacji mieszania i natrysku. Lepsze wymieszanie komponentów oraz mniejsza porowatość materiału, przyczyniły się do ograniczenia tempa degradacji tworzywa, a co za tym idzie ograniczenia migracji związków z PMN do wody w warunkach przepływowych. Niestety podczas stagnacji wody, PMN wykazywał nadal wysoki, porównywalny z PMS, potencjał uwalniania zanieczyszczeń organicznych. Każdorazowo, nawet po krótkotrwałych stagnacjach (48 h) w analizowanych wodach oznaczano aminy o silnym zapachu, biodegradowalne aldehydy oraz ftalany (Tabela 20). Tylko nieliczne z nich oznaczano w wodach płynących przez model, co wskazuje, że z PMN może uwalniać się liczna grupa domieszek organicznych, których stężenie jest na tyle niskie, że są praktycznie nieoznaczalne w warunkach przepływowych (efekt rozcieńczenia). Jednak należy podkreślić, że w przypadku węższej grupy analitów, oznaczanych w wodach stagnujących i płynących, efekt rozcieńczenia jest na tyle słaby, że można je z powodzeniem oznaczyć i zidentyfikować.

Analizy składu wód pozostających w kontakcie z PMS i PMN potwierdziły też postępującą degradację eksploatacyjną żywic. Wśród związków identyfikowanych w pierwszych 24 miesiącach, dominującą grupę stanowiły węglowodory, aminy i inne związki zawierające w strukturze azot, w tym związki o coraz większych cząsteczkach i większej złożoności strukturalnej jak np. *N,N*-dimetylo-1-nonanoamina, czy pochodne chlorowe związków organicznych np. 1-chloro-2-metylopropan, 5-chloropentan-2-on. Natomiast po 36 miesiącach eksploatacji w wodzie stagnującej w PMS zidentyfikowano również izocyjaniiny (Tabela 20). Obecność związków wielkocząsteczkowych oraz chlorowanych pochodnych wskazuje na postępującą degradację żywic pod wpływem wody oraz obecnego w niej pozostałego środka dezynfekcyjnego.

Tabela 20. Związki migrujące z PMS i PMN do wody płynącej i stagnującej wraz z charakterystyką ich zapachu

Nazwa związku	Opis zapachu	Woda płynąca		Woda stagnująca	
		PMS	PMN	PMS	PMN
3-metylobutan-1-amina	amoniakalny	+		+	+
Butano-1-amina	rybi/amoniakalny	+	+	+	
Dekanian heksylu	świeży/zielony aromat			+	
Benzaldehyd	migdałowy	+	+	+	+
Ftalan dibutylu	specyficzny	+	+	+	+
3-aminopropan-1-ol	rybi	+		+	+
Oktan 3-metylobutylu	owocowy	+		+	
Heksanal	ostry/specyficzny	+		+	
2-pentylfuran	nieprzyjemny/ostry	+			
γ -butyrolakton	słodki/karmelowy	+			+
Styren	nieprzyjemny/ostry	+			
Benzen	specyficzny	+			
Furfural	migdałowy	+			
Diizomaślan 2,2,4-trimetylopentano-1,3-diolu	słodki			+	
Siarczek difenylu	nieprzyjemny			+	
Metyloamina	rybi/zgniły/amoniakalny			+	
Siarkowodór	zgniłych jaj	+		+	
Oktanal/nonanal	owocowy	+	+	+	+
1-chlorobutan	nieprzyjemny				+
1-metoksy-2,2-dimetyloetan	benzyna				+
Metanotiol	zgniła kapusta			+	
Dekanal	cytrusowy		+		+
1-tridekan-1-ol	wosk		+		
Pirydyna	ostry/amoniakalny			+	
2-metylobutanian metylu	owocowy/słodki	+		+	
2-etyloheksan-1-ol	eteryczny/roślinny	+	+	+	+
Dibromochlorometan	chemiczny	+	+	+	+
Tribromometan	słodki/chemiczny	+	+	+	+
<i>N,N</i> -dimetylo-1-nonanoamina	rybi/amoniakalny	+		+	+
Boran trimetylu	-	+		+	
Hydroksyloamina	-			+	
Trimetoksymetan	-	+		+	
Izocyjanian cykloheksylu	-			+	
Ftalan diizobutylu	-			+	
Heptan	-		+		+
p-ksylen	-		+		+
Ftalan dietylu	-		+		+
1-chloro-2-metylopropan	-		+	+	+
5-chloropentan-2-on	-	+		+	
1,3-benzotiazol	-			+	
Heksadekanal	-			+	

Wrażliwość żywic polimocznikowych na działanie środków dezynfekcyjnych jest zjawiskiem niepokojącym, tym bardziej, że procedura rozruchu odcinków sieci wodociągowej po renowacji wymaga przeprowadzenia dezynfekcji wodą zawierającą wysokie stężenie chloru (rozdz. 4.3.1, str. 90). Aby ocenić potencjał uwalniania związków organicznych do wody

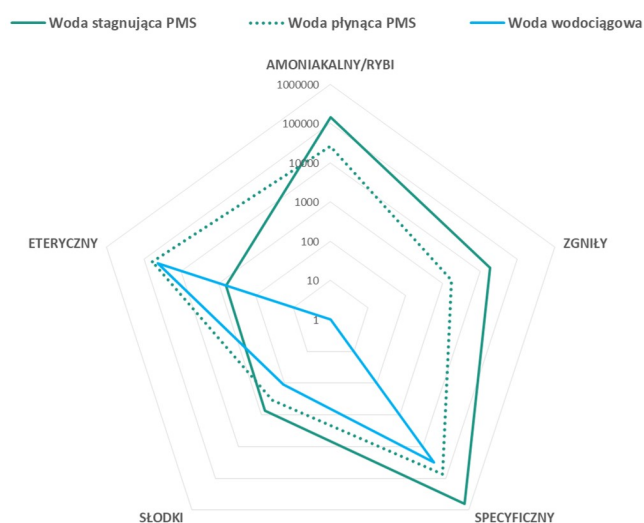
w warunkach dezynfekcji rozruchowej (w warunkach stresowych), analizowano i porównano skład wód pobranych z obu modeli (PMS i PMN) oraz z odcinka rzeczywistego po renowacji okładziną polimocznikową (PMN_T, średnica 1000 mm). Największą liczbę związków, w tym liczne związki lotne, oznaczono w wodzie po kontakcie z PMN, co można powiązać z krótkim czasem pomiędzy natryskiem żywicy a dezynfekcją (Tabela 21). W przypadku PMS, okres ten był znacznie dłuższy (badania rozpoczęto przy ograniczonym dostępie do obiektów wodociągowych), co sprzyjało dyfuzji części lotnych domieszek do atmosfery. Z kolei, w wodzie z odcinka rzeczywistego (PMN_T) brak lotnych domieszek organicznych związany jest najprawdopodobniej z efektem rozcieńczenia (znaczna różnica w średnicach badanych przewodów) i/lub może być konsekwencją dalszych modyfikacji dotyczących mieszania i nanoszenia żywicy (Tabela 21). We wszystkich badanych wodach oznaczono szereg zanieczyszczeń uwalnianych z wszystkich testowanych powłok, w tym przede wszystkim plastyfikatory ftalanowe: DIBP, DBP oraz ftalan cyklobutyloizobutyłu, co ze względu na wysoką toksyczność tych związków jest szczególnie niekorzystne dla bezpieczeństwa chemicznego wody pitnej.

Tabela 21. Związki migrujące do wody z PMS, PMN i PMN_T w warunkach dezynfekcji rozruchowej

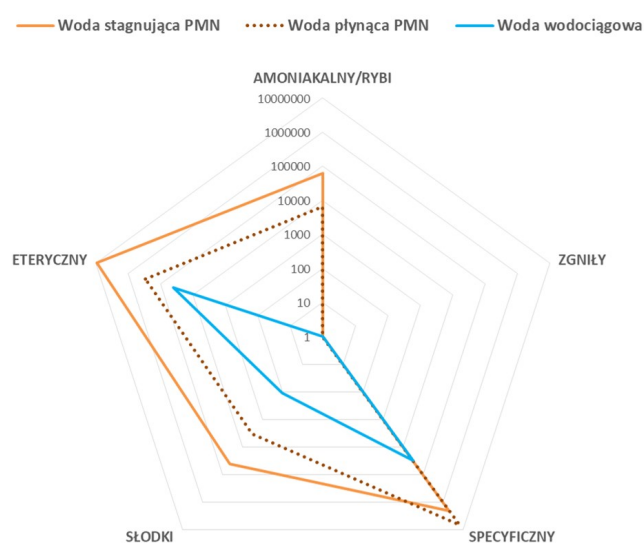
Nazwa związku	PMS	PMN	PMN_T
Ftalan diizobutyłu (DIBP)	+	+	+
Ftalan dietylu (DBP)		+	+
Nonadekan	+	+	+
2,2-dimetoksybutan	+	+	+
Ftalan cyklobutyloizobutyłu		+	+
3-aminopropan-1-ol	+	+	
Butan-1-amina		+	
Ftalan dibutyłu	+	+	
2,2-dichloroetanol	+	+	
Benzaldehyd	+	+	
Nonanal		+	
Heksanal		+	
Furfural		+	

Uwalnianie z powłok polimocznikowych zarówno lotnych związków organicznych, jak i charakteryzujących się silnym zapachem produktów degradacji tworzywa, może powodować znaczące pogorszenie parametrów organoleptycznych wody, przekroczenie obowiązujących norm i brak akceptacji przez konsumentów. Dla wód po kontakcie z żywicami polimocznikowymi (płynących i po stagnacji), wytypowano związki pełniące funkcję „markerów zapachu” i opracowano mapy zapachu wody, które porównano z wodą wodociągową o parametrach spełniających normy dopuszczające jej wprowadzenie do sieci. Ze względu na powszechność występowania w analizowanych wodach i jasno określony typ zapachu, jako markery wybrano:

butan-1-aminę (amoniakalny/rybi), ftalan dibutyłu (specyficzny), siarkowodór (zgniły), benzaldehyd (słodki) i 2-etyloheksan-1-ol (eteryczny). Uzyskane mapy zapachu przedstawiono na Rys. 73 i 74.



Rys. 73. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PMS (eksploatacja >12 miesięcy) z zapachem wody wodociągowej



Rys. 74. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PMN (eksploatacja >24 miesiące) z zapachem wody wodociągowej

Uzyskane rezultaty wskazują na wyraźne różnice między wodami pobranymi z modeli, a wodą wodociągową. Duże zmiany w profilach zapachowych widoczne są już dla wód płynących, natomiast okresy stagnacji dodatkowo je pogłębiają (Rys. 73 i 74). W przypadku PMS wyraźnie widoczne jest szybkie tempo i wysoki stopień degradacji materiału, ponieważ po zaledwie 12 miesiącach eksploatacji, w próbkach wody z części stagnującej modelu notowano obecność związków, powodujących gnilny zapach wody, w tym zapach siarkowodoru. Związek ten został wykryty nieco później również w wodach pobranych z części przepływowej modelu, a jego obecność jest wynikiem rozwoju rozbudowanego biofilmu, zawierającego bakterie

redukujące siarczany. Mikroorganizmy te najczęściej występują w osadach korozyjnych w sieciach wodociągowych wykonanych z rur metalowych (rury żeliwne, rury stalowe) [78], jednak mogą też rozwijać się (zdecydowanie mniej intensywnie) w sieciach wykonanych z tworzyw sztucznych [379]. Z kolei, w przypadku PMN, nie odnotowano obecności związków świadczących o zaawansowanym rozwoju biofilmów bakteryjnych w modelu, zarówno w części stagnującej, jak i płynącej (brak zapachu gnilnego). Po 24 miesiącach eksploatacji modelu, w wodzie dominowały zapach eteryczny, słodki oraz amoniakalny/rybi, co jest konsekwencją wysokiego potencjału uwalniania z PMN do wody związków aminowych oraz różnego rodzaju substancji, szczególnie aldehydów o silnym zapachu. Większość z tych związków charakteryzuje się dużą biodostępnością, co w kolejnych latach pracy układu modelowego może sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów.

6.6. Biofilmy w systemach wodociągowych

Mimo, że rury wykonane z tworzyw sztucznych spełniają wymogi techniczne, to ich oddziaływanie na skład chemiczny i mikrobiologiczny wody nie jest obojętne. Badania wskazują, że zarówno nowe, jak i starzejące materiały polimerowe, mogą pełnić funkcję źródła związków stymulujących rozwój biofilmów bakteryjnych [36,37,379].

6.6.1. Migracja związków biodegradowalnych z tworzyw sztucznych do wody

Procesy degradacyjne opisane w poprzednich rozdziałach, przyczyniają się do wtórnego zanieczyszczenia wody, na skutek migracji związków organicznych stanowiących łatwo dostępne źródło substancji odżywczych. W konsekwencji, w wodzie pozostającej w kontakcie z rurami z tworzyw sztucznych wykrywane są liczne związki niskocząsteczkowe, będące produktami procesów degradacji struktury chemicznej materiału, a także pochodne niezwiązanych monomerów lub dodatków technologicznych. Dodatkowo na intensywność procesu migracji mogą wpływać warunki hydrauliczne, prędkość przepływu (w tym okresowe stagnacje wody), a także temperatura, co opisano w rozdz. 6.5, str. 171.

Wśród uwalnianych do wody substancji, największe znaczenie dla jej stabilności mikrobiologicznej mają związki mogące stanowić źródło węgla i energii dla heterotroficznych mikroorganizmów, zasiedlających sieci wodociągowe. Najwyższym poziomem biodostępności charakteryzują się aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe i alkohole, które są szybko metabolizowane przez bakterie [21,252,390]. Ich powstawanie w następstwie procesów starzeniowych PE, PVC i żywic polimocznikowych oraz migracja do przesyłanej wody, zostało

udokumentowane we wcześniejszych rozdziałach. W Tabeli 22 zestawiono przykładowe związki oznaczane w analizowanych próbkach wód, zawierające pierwiastki biogenne [110,306,390].

Tabela 22. Związki organiczne uwalniane z badanych materiałów stanowiące potencjalne źródło substancji odżywczych dla mikroorganizmów

Grupa	Przykładowe związki	Materiał
Aldehydy	dekanal, nonanal, oktanal	PVC, PE, PMS, PMN
Alkohole	etanol, 1-butanol, 2-etyloheksan-1-ol	PVC, PE, PMS, PMN
Ketony	butan-2-on, nonan-2-on, cykloheksanon	PVC, PE, PMN
Związki z azotem	butano-1-amina, metylobutano-1-amina, dimetyloamina	PMS, PMN
Związki z fosforem	tris(2-chloropropyl) fosforan, tributylofosforan	PMS
Kwasy karboksylowe	kwas octowy	PE

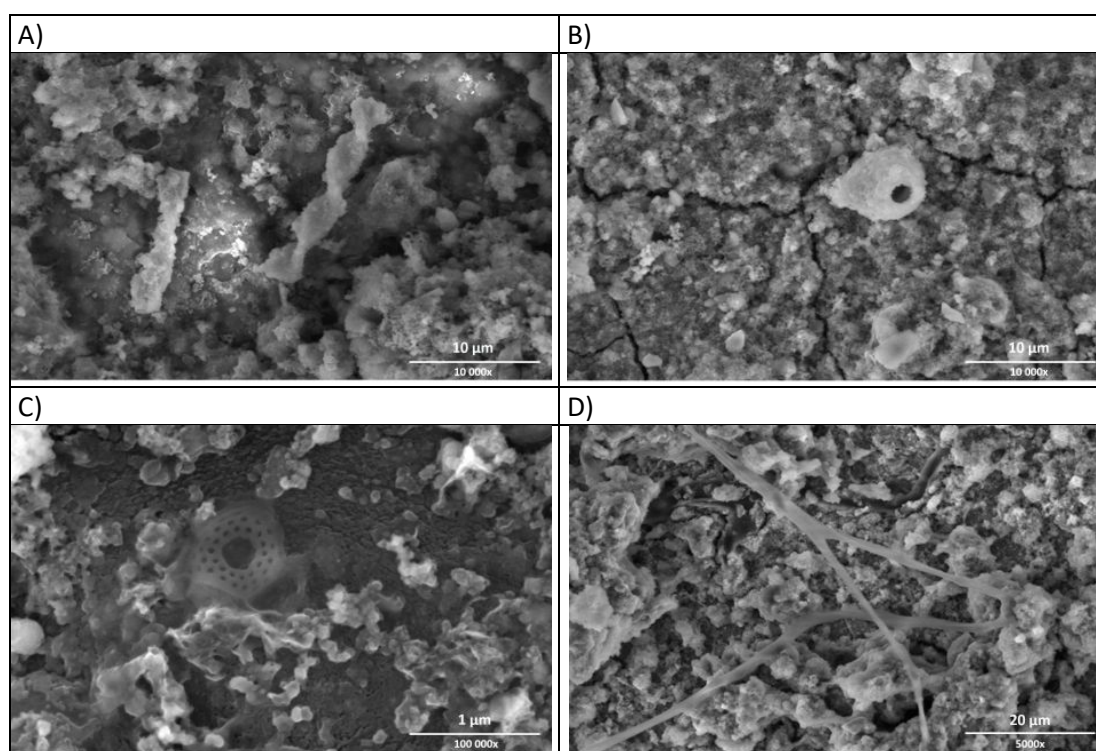
6.6.2. Rozwój biofilmów na powierzchni materiałów wodociągowych

Dostępność substancji odżywczych może promować rozwój biofilmów bakteryjnych [390]. W sytuacji zaniku środka dezynfekcyjnego istnieje ryzyko niekontrolowanego namnażania mikroorganizmów, w tym drobnoustrojów patogennych, bytujących w strukturze biofilmu w postaci przetrwalnikowej, co może stanowić realne zagrożenie dla zdrowia konsumentów.

Uzyskane wyniki badań, uzupełnione o dostępne dane literaturowe wskazują, że decydujący wpływ na potencjał tworzenia biofilmu mają zmiany degradacyjne na powierzchni rur wodociągowych w postaci zagłębień i nieregularności, stanowiące idealne podłoże do rozwoju złożonych struktur biologicznych [10]. Jak już wcześniej wspomniano, wszystkie analizowane materiały, po pobraniu z układów przepływowych i sieci dystrybucyjnej pokryte były rdzawymi osadami, których część stanowiły zanieczyszczenia mineralne (głównie barwne koloidy i osady żelaziste), a część to śliska, galaretowata masa, wskazująca na zaawansowany rozwój mikroorganizmów. Ich grubość zwiększała się wraz z wiekiem rur, co było szczególnie widoczne w przypadku PE. Grubość warstwy osadu biologicznego korelowała ze średnicą badanych rur (zarówno w przypadku PVC, jak i PE) i była tym większa, im mniejsza była średnica rury. Jest to związane z prędkością przepływu i ciśnieniem wody, które są znacznie wyższe w rurach dystrybucyjnych o dużych średnicach, co utrudnia rozwój biofilmów. Obecność rozwiniętych biofilmów na wewnętrznych ścianach rurociągów wody pitnej potwierdzają również dane literaturowe. Badania przeprowadzone przez Flemming i in. [341] oraz Gulati i Gosh [391] wykazały, że około 95% bakterii w systemach dystrybucji wody pitnej jest przyczepionych do wewnętrznych powierzchni rur, podczas gdy tylko 5% znajduje się w fazie wodnej i jest wykrywanych podczas analizy próbek wody.

Defekty powierzchniowe, w tym nierówności i zagłębienia, mogą zapewniać doskonałe miejsce do rozwoju mikroorganizmów. Są również rozległym rezerwuarem osadów mineralnych,

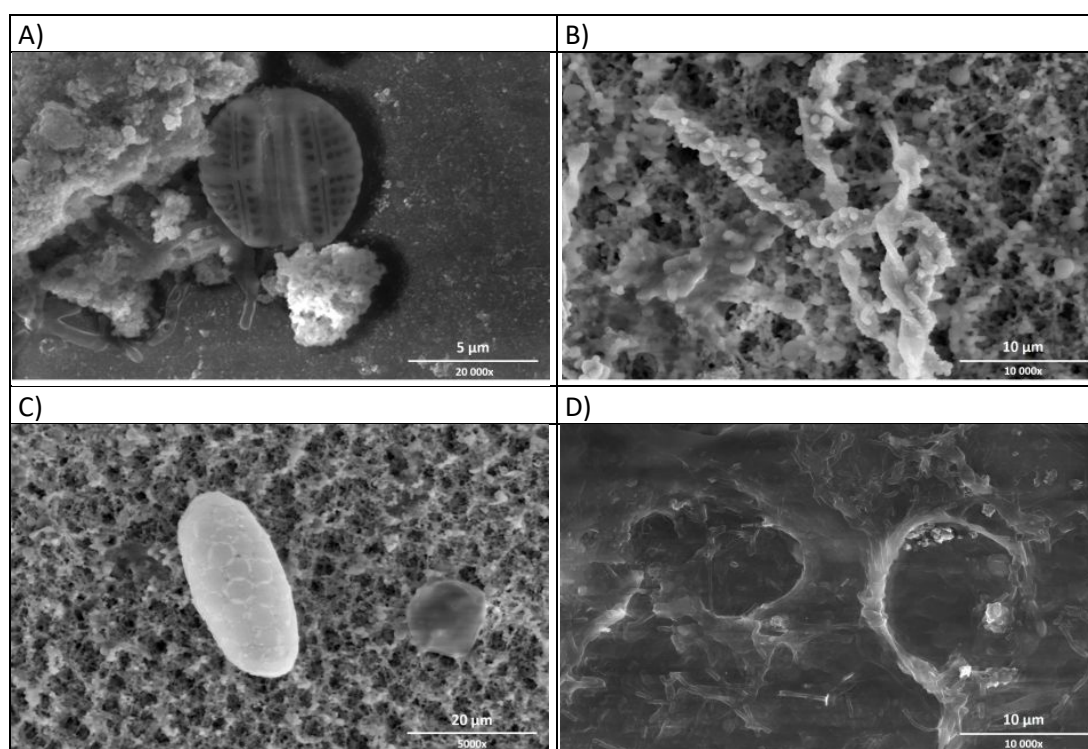
które mogą stanowić pożywkę dla bakterii. Ocena makroskopowa osadów pokrywających badane materiały wykazała, że ich grubość na PVC jest nieco mniejsza niż na PE, pomimo dłuższej eksploatacji w sieci wodociągowej. Inne rezultaty uzyskali Biedroń i in. [110]. Autorzy wykazali, że biofilm utworzony na PVC jest grubszy i ma bardziej złożoną strukturę z wieloma kanałami, w porównaniu do biofilmu obserwowanego na powierzchni rur wykonanych z PE. Może to wynikać z obecności na powierzchni rur PVC licznych, charakterystycznych dla degradacji tego materiału, zagłębień powierzchniowych i nierówności, które sprzyjają retencji osadów i proliferacji mikroorganizmów w odizolowanych obszarach z utrudnionym dostępem do płynącej wody, zawierającej aktywny środek dezynfekujący. W przypadku rur PVC uzyskane rezultaty badań pozostają w zgodzie z dostępną literaturą i potwierdzają charakterystyczną ścieżkę degradacji PVC z tworzeniem zagłębień, wewnątrz których rozwijają się mikroorganizmy, formujące z czasem gęste biofilmy [391]. Ocena mikroskopowa powierzchni fragmentów rur PVC pozwoliła na zaobserwowanie osadów mineralnych, fragmentów biofilmu i pojedynczych mikroorganizmów (wśród których zidentyfikowano m.in. bakterie utleniające żelazo, grzyby oraz okrzemki) (Rys. 75).



Rys. 75. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię wycinków rzeczywistych rur PVC: A) bakterie utleniające żelazo [392], B) i C) okrzemki [393], D) grzyby [394]

Obecność różnorodnych mikroorganizmów odnotowano też na powierzchni PE. W tym przypadku zdjęcia SEM pokazały, że niektóre z komórek bakterii kolonizujących powierzchnię PE są tak silnie związane z materiałem, że nawet po procesach mineralizacji pozostałości ich błon komórkowych są wyraźnie widoczne na obrazach mikroskopowych (Rys. 76D). Rozwój biofilmu na rurach PE przebiega bardzo szybko. Zaledwie po 24 miesiącach

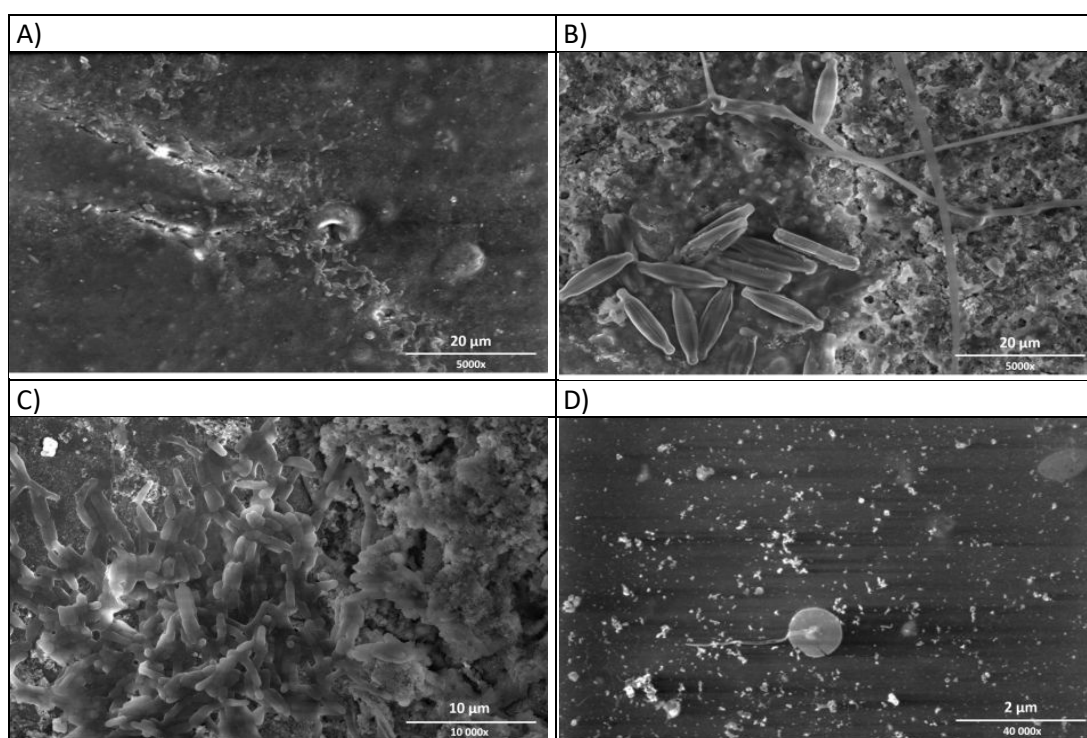
eksploatacji w warunkach modelowych, w zasadzie całą wewnętrzną powierzchnię rur polietylenowych pokrywał biofilm bakteryjny, w którym dodatkowo obserwowano stopniowe narastanie usieciowanych struktur złożonych z synergistycznych organizmów wodnych. Wśród zidentyfikowanych w warunkach rzeczywistych i modelowych mikroorganizmów dominowały bakterie (szczególnie bakterie utleniające żelazo), jednak udało się zaobserwować również rozwinięte grzybnie, a nawet ameby (Rys. 76).



Rys. 76. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię wycinków rzeczywistych rur PE: A) okrzemki, B) bakterie utleniające żelazo [392], C) ameba, D) pozostałości ścian komórkowych bakterii po mineralizacji/czyszczeniu materiału z osadów

Ostatni z testowanych materiałów – okładziny polimocznikowe, ze względu na specyficzny skład (zawartość węgla i azotu) oraz strukturę powierzchni (obecność licznych nierówności, opisanych w rozdziale 6.3, str. 135) stanowi najlepsze podłoże do rozwoju biofilmu. Przeprowadzone analizy nieczyszczonych powierzchni PMS i PMN wykazały obecność zarówno mineralnych, jak i biologicznych depozytów (Rys. 77). W tym przypadku jednak dominowały galaretowate osady biologiczne, których obecność stwierdzono już po 6 miesiącach eksploatacji PMS i po 9 miesiącach pracy PMN. Na zdjęciach SEM materiału widoczne były przede wszystkim liczne skupiska bakteryjne oraz inne mikroorganizmy, wśród których zidentyfikowano, m.in. okrzemki oraz grzyby. Gąbczasta struktura PMS, sprzyjająca gromadzeniu depozytów, przy jednocześnie zaawansowanej degradacji powłoki, umożliwiającej bakteriom łatwe pozyskiwanie substancji odżywczych spowodowała, że już po 12 miesiącach eksploatacji powierzchnię tworzywa pokrywała gruba warstwa biofilmu. Efekt ten narastał wraz z czasem

eksploatacji. Tworzące błonę biologiczną mikroorganizmy, najprawdopodobniej intensyfikowały rozkład PMS, co w konsekwencji doprowadziło do wzrostu mętności wody oraz jej intensywnego i nieprzyjemnego zapachu, opisanego w rozdz. 6.5.3, str. 180. Na gładziej powierzchni PMN opisywane procesy zachodziły nieco wolniej, ale było to opóźnienie zaledwie kilkumiesięczne, co jest bardzo niepokojące w odniesieniu do materiału, który może zostać użyty w celu renowacji rur wodociągowych. Współistnienie wysokiej dostępności pierwiastków biogennych [306] ze wzrastającą na skutek degradacji chropowatością okładzin polimocznikowych, stwarza odpowiednie warunki do rozwoju mikroorganizmów i zgodnie z postulatami Donaldson i Whelton [302], przyczynia się w istotny sposób do zmniejszenia stabilności mikrobiologicznej wody.



Rys. 77. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię żywic polimocznikowych (PMS i PMN): A) skupiska bakterii, B) okrzemki, C) rozbudowany biofilm, D) grzyb

6.6.3. Biokorozja i gromadzenie mikroplastiku w osadach biologicznych

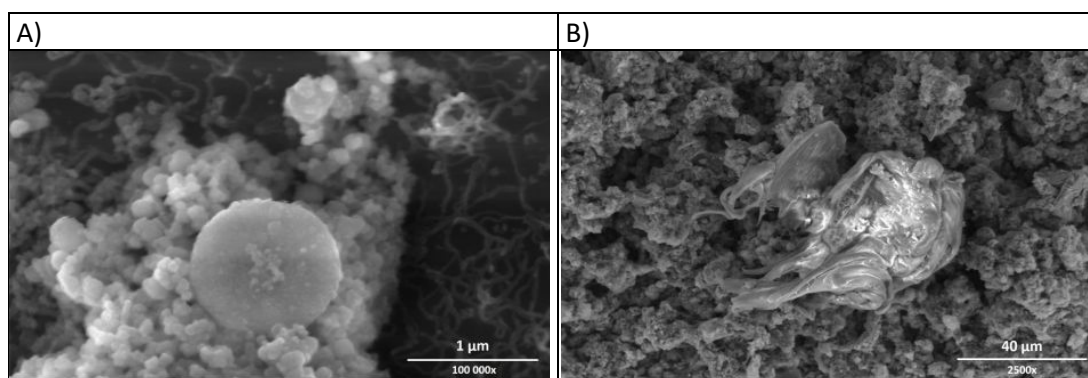
6.6.3.1. Biokorozja

Innym problemem, związanym z obecnością w systemie wodociągowym mikroorganizmów jest ich aktywność metaboliczna, w wyniku której do wody uwalniane są metabolity bakterii, a także fragmenty martwych komórek (zagadnienie omówione w rozdz. 6.5.2, str. 175), które mogą niekorzystnie wpływać na parametry organoleptyczne wody pitnej, szczególnie jej smak, zapach i mętność. Aktywność życiowa mikroorganizmów w rozbudowanych biofilmach może też powodować osłabienie struktury chemicznej materiałów instalacyjnych na skutek rozkładu enzymatycznego, co z kolei może skutkować pogorszeniem parametrów

wytrzymałościowych rurociągów [395]. Dzięki wydzielaniu odpowiednich enzymów, niektóre bakterie mogą rozkładać też substancje wielkocząsteczkowe, stosowane jako dodatki technologiczne, w tym przede wszystkim plastyfikatory ftalanowe [20]. Wśród powszechnie występujących w środowisku bakterii, zdolność do enzymatycznej degradacji dodatków technologicznych PE i PVC mają bakterie *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Delfia* i *Gordonia* [396]. Efektem ich działania może być 1) wtórne zanieczyszczenie wody produktami rozpadu metabolizowanych związków oraz 2) powstawanie mikrouszkodzeń powierzchniowych materiału, w wyniku rozkładu substancji dodatkowych, co potęguje opisywane we wcześniejszych rozdziałach procesy degradacyjne. Ilość informacji dotyczących biokorozji/biodegradacji rur wodociągowych z tworzyw sztucznych jest na tą chwilę ograniczona. Wiadomo jednak, że łatwo tworzące biofilmy bakterie *Rhodococcus ruber*, wykazują zdolność do degradacji PE w tempie 0,86% w skali tygodnia, a korzystanie z pozyskanych w tym procesie substancji odżywczych, przyczynia się do ich wysokiej żywotności [397]. Przeprowadzona przez Lasocką-Gomułę [307] identyfikacja bakterii w mikrobiomach zasiedlających sieć dystrybucyjną zasilaną przez SUW1 i SUW2 wykazała obecność na wewnętrznych ścianach rur bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, których aktywność może być dodatkowym czynnikiem skracającym żywotność rur PE i PVC. Uzyskane dane budzą uzasadnione obawy i jednoznacznie wskazują na konieczność rozszerzenia oraz intensyfikacji badań dotyczących tego zagadnienia.

6.6.3.2. Gromadzenie mikroplastiku w osadach biologicznych

Obecność osadów na powierzchni rur wodociągowych jest zjawiskiem powszechnym, są to zarówno osady korozyjne [17], jak i osady biologiczne [40,41]. W ostatnim czasie rośnie natomiast liczba doniesień o możliwości zatrzymywania się MP w osadach pokrywających ściany materiałów stosowanych w systemach wodociągowych ([185,239,369] i dane w rozdz. 6.4.2, str. 157). Osady biologiczne, charakteryzuje obecność pozakomórkowej substancji polimerowej (EPS), która sprzyja retencji cząstek MP [8,10,369]. W toku prowadzonych w ramach niniejszej pracy badań, na obrazach SEM testowanych materiałów, bardzo często obserwowano obecność uwiecznionych w osadach drobin MP (Rys. 78).



Rys. 78. Drobiny mikroplastiku obecne w osadzie na powierzchni: A) PMS po 5 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej, B) PVC po 36 latach eksploatacji w sieci wodociągowej

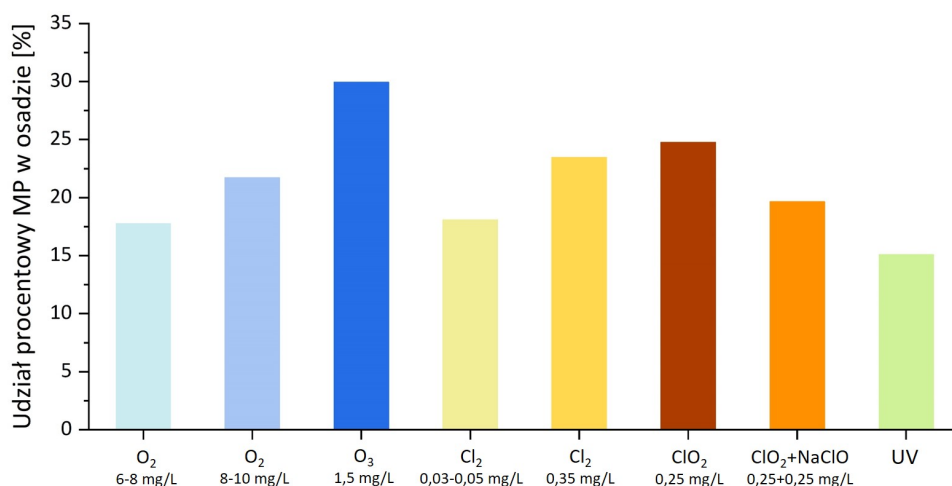
Ocena zawartości MP w osadach pokrywających wnętrze rur wodociągowych jest zadaniem stosunkowo trudnym, ze względu na konieczność wyeliminowania bardzo złożonej matrycy. Najczęściej do tego celu wykorzystywane są procedury oparte na roztrzaskaniu składników mineralnych i mineralizacji materiału organicznego/biologicznego. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie cytometrią przepływową jako narzędziem umożliwiającym szybką analizę mikroplastiku, obejmującą również frakcjonowanie. Początki stosowania cytometrii przepływowej do wykrywania MP sięgają 2016 roku [398], natomiast technika ta konwencjonalnie wykorzystywana jest do szybkiej, automatycznej analizy komórek i biocząstek. Znajduje zastosowanie m.in. do różnicowania pod względem aktywności metabolicznej komórek bakteryjnych i pozwala sortować je na subpopulacje: aktywne (A), w stanie VBNC (ang. *Viable But Nonculturable*; brak wzrostu na podłożach hodowlanych, przy zachowaniu aktywności) i nieaktywne (NA) w oparciu o sygnały fluorescencyjne [398,399]. Natomiast, główną zaletą cytometrii przepływowej w przypadku analizy MP jest fakt, że pozwala ona odróżnić drobinę tworzywa sztucznego od m.in. bakterii i może wykrywać cząstki o rozmiarach w zakresie od 0,2 µm do 100 µm [400].

Najnowsze doniesienia literaturowe wykazały, że w odpowiednio zoptymalizowanych warunkach (oczyszczanie matrycy z materii organicznej, zastosowanie wieloetapowej filtracji) oraz dzięki doborowi odpowiedniego sposobu barwienia fluorescencyjnego np. barwnikiem Nile Red (NR), który wykazuje wysokie powinowactwo do hydrofobowych powierzchni polimerów, możliwe jest nie tylko wykrycie, ale i ilościowe oszacowanie zawartości MP w próbkach osadów i zawiesin środowiskowych z wysoką powtarzalnością i skutecznością odzysku [400–404].

W niniejszej pracy, do oceny zawartości MP w osadach pobranych z powierzchni rur modelowych (z SUW1 i SUW2) i rzeczywistych, wykorzystano konwencjonalną cytometrię przepływową. Analiza obejmowała ocenę aktywności metabolicznej mikroorganizmów oraz ich klasyfikację do subpopulacji komórek aktywnych (A), VBNC i nieaktywnych/martwych

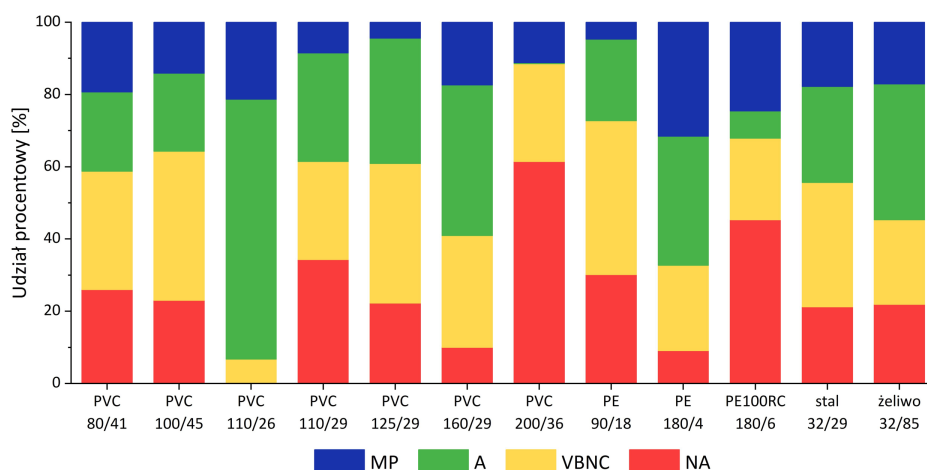
(NA), którym przypisano odpowiednio kolor zielony, żółty i czerwony, a jej wyniki zostały szczegółowo omówione w odrębnym opracowaniu [307]. W trakcie oceny aktywności bakterii w dojrzałych biofilmach, wykształconych na powierzchni testowanych modeli przepływowych umieszczonych w ciągach technologicznych SUW1 i SUW2, odnotowano obecność dodatkowej subpopulacji (oznaczonej kolorem niebieskim). Subpopulacja ta, odpowiada cząstkom organicznym, nie stanowiącym materiału biologicznego. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że są to mikrocząstki tworzyw sztucznych, które mogą trafiać do układu wraz z wodą surową i/lub powstawać *in situ* w wyniku degradacji materiałów instalacyjnych pod wpływem działania środków o właściwościach utleniających oraz mikroorganizmów tworzących biofilm.

Na podstawie analizy danych cytometrycznych sporządzono wykres ilustrujący średnią procentową zawartość cząstek MP w osadach pobieranych z modeli PE, w zależności od rodzaju zastosowanego środka utleniającego (Rys. 79). I tak, dla wód napowietrzonych zawierających tlen rozpuszczony odnotowano wzrost zawartości MP skorelowany ze wzrostem stężenia utleniacza w wodzie. Największym udziałem procentowym MP charakteryzowały się depozyty pobrane z modelu zasilanego wodą po ozonowaniu, charakteryzującą się jeszcze wyższą zawartością tlenu rozpuszczonego i obecnością aktywnych form tlenu, powstających w wyniku rozkładu ozonu. Wskazuje to wyraźnie na przyspieszoną degradację oksydacyjną PE, będącą źródłem wtórnego mikroplastiku w wodzie. Podobną zależność odnotowano w przypadku zastosowania gazowego chloru. Wraz ze wzrostem stężenia dezynfektanta w wodzie rósł udział % MP w osadzie (Rys. 79). W przypadku modelu zasilanego wodą po dezynfekcji ClO_2 , odnotowano relatywnie wysoką i zbliżoną do modeli zasilanych wodą zawierającą tlen zawartość MP, co potwierdza postulowany wcześniej silnie utleniający charakter dezynfektanta i wysoki potencjał degradacji tworzyw sztucznych (rozdz. 6.2.1, str. 116). Interesujące wyniki przyniosła analiza próbek osadów pochodzących z układu zasilanego wodą po dezynfekcji ClO_2 i NaClO (tzw. multibariera dezynfekcyjna). W tym przypadku stwierdzono mniejszą zawartość MP w porównaniu z samym ClO_2 , co można interpretować dwojako. Po pierwsze, w wodzie zawierającej dwa środki dezynfekcyjne o uzupełniających się właściwościach istnieją bardzo ograniczone warunki do rozwoju biofilmu (analiza cytometryczna wykazała obecność wyłącznie komórek nieaktywnych i VBNC [307]), a tym samym do generowania i akumulacji cząstek MP. Po drugie, nawet jeśli połączenie utleniaczy powoduje degradację PE (potwierdzoną w rozdziale 6.2.1, str. 116) to brak warstwy biofilmu na powierzchni PE, umożliwia bezpośrednie uwalnianie oderwanych fragmentów do płynącej rurą wody. Hipotezy te wymagają jednak odpowiedniej weryfikacji, co stanowi impuls do zaprojektowania i podjęcia dodatkowych badań.



Rys. 79. Zależność zawartości (%) mikroplastiku w osadzie od rodzaju zastosowanego środka utleniającego w warunkach modelowych

Oznaczenia cytometryczne wykorzystano również do badania składu osadów pochodzących z wybranych wycinków rzeczywistych (Rys. 80). Biofilmy, obecne na ich powierzchniach wewnętrznych, były w pełni ukształtowane i dobrze rozwinięte o czym świadczy obecność komórek należących do wszystkich trzech subpopulacji [307]. We wszystkich analizowanych depozytach stwierdzono obecność cząstek sklasyfikowanych jako nieożywione cząstki organiczne, które najprawdopodobniej są cząstkami MP. Frakcja ta obecna jest w osadach niezależnie od czasu eksploatacji rury. Nie odnotowano też wyraźnej korelacji pomiędzy zawartością MP a średnicą czy rodzajem materiału rury (Rys. 80). Mimo tego, uzyskane dane jasno wskazują na zachodzenie retencji i akumulacji MP w błonach biologicznych i osadach [239], a także na możliwość ich ponownego uwalniania do przesyłanej wody na skutek uszkodzenia czy odrywania fragmentów biofilmu, spowodowanego np. gwałtowną zmianą przepływu lub ciśnienia wody. Jednak sformułowanie ostatecznych wniosków, dotyczących tego zagadnienia, wymaga przeprowadzenia badań uzupełniających.



Rys. 80. Udział (%) poszczególnych subpopulacji w biofilmach uzyskanych z wycinków rzeczywistych rur wodociągowych (z uwzględnieniem średnicy i wieku [mm/lat])

7. Wnioski

Parametry eksploatacyjne, takie jak temperatura wody, przepływ oraz obecność utleniaczy, działają synergistycznie, przyspieszając degradację materiałów instalacyjnych wykonanych z tworzyw sztucznych zarówno na poziomie powierzchni, jak i struktury chemicznej, co prowadzi do pogorszenia ich właściwości użytkowych i sprzyja wtórnemu zanieczyszczeniu wody mikroplastikiem oraz różnorodnymi związkami chemicznymi, a także stymuluje rozwój mikroorganizmów. Uzyskane w niniejszej pracy rezultaty wskazują, że trwałość i skład materiałów mają kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa sanitarnego wody pitnej. Powinny one stanowić podstawę dla rewizji aktualnych norm projektowych oraz formułowania wytycznych dotyczących rozwoju materiałów o podwyższonej odporności chemicznej, dedykowanych zastosowaniom w systemach wodociągowych. Sformułowane na ich podstawie wnioski stanowią podstawę do realizacji wymogów Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184, nakładającej na producentów i dostawców wody pitnej obowiązek „przeprowadzenia identyfikacji i oceny ryzyka dostaw wody w całym ich łańcuchu” z uwzględnieniem zagrożeń wynikających z eksploatacji infrastruktury wodociągowej, w celu zapewnienia bezpieczeństwa chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej w sieciach rozdzielczych wykonanych z tworzyw termoplastycznych.

WNIOSKI SZCZEGÓŁOWE:

Degradacja badanych materiałów instalacyjnych

A) *Zmiany powierzchniowe i strukturalne*

1. Rury PVC wykazują podatność na degradację w wyniku działania wody o podwyższonej temperaturze oraz utleniających środków dezynfekcyjnych, zwłaszcza ClO_2 . Zmiany degradacyjne intensyfikują się wraz ze wzrostem dawki dezynfektantów i wydłużeniem czasu kontaktu. Proces starzenia PVC przebiega przez dehydrochlorowanie, utlenianie oraz degradację łańcucha głównego, co objawia się powstawaniem grup karbonylowych i nienasyconych wiązań podwójnych. Jednocześnie obserwuje się rozwój na powierzchni charakterystycznych wżerów, co związane jest ze wzrostem chropowatości i obniżeniem wartości kąta zwilżania.
2. Intensywność degradacji PVC jest silnie skorelowana z warunkami hydraulicznymi i średnicą rur. Wżery występowały na wszystkich wycinkach rzeczywistych, niezależnie od wieku i średnicy, natomiast rury o średnicy < 100 mm wykazywały większą liczbę uszkodzeń powierzchni, takich jak łuszczenie i pękanie. Postępujące starzenie PVC skutkuje stopniowym pogorszeniem

odporności mechanicznej tworzywa, co może zwiększać podatność na awarie podczas użytkowania w sieci wodociągowej.

3. Rury PE ulegają degradacji zarówno fizykochemicznej, jak i mechanicznej, już na wczesnym etapie eksploatacji. Najbardziej podatna na uszkodzenia jest zewnętrzna warstwa ochronna, wzbogacona w dodatki stabilizujące. Efektem jej szybkiego zużycia jest odsłanianie głębszych warstw tworzywa, co prowadzi do pękania i złuszczenia powierzchni materiału. Działanie silnych utleniaczy (O_3 , ClO_2) oraz podwyższona temperatura wody, intensyfikują chemiczne procesy starzenia poprzez odsłanianie i oksydację łańcucha głównego polimeru oraz wynikający ze spadku krystaliczności – wzrost amorficzności materiału. Zjawiska te należy uwzględnić przy projektowaniu i eksploatacji systemów z rur PE.

4. Intensywność degradacji PE rośnie wraz z czasem eksploatacji oraz malejącą średnicą rur. Przewody o średnicy < 100 mm wykazują zwiększoną chropowatość, porowatość i spadek kąta zwilżania, co sprzyja tworzeniu mikrouszkodzeń. Dodatkowo, niskie natężenie przepływu i okresowe stagnacje wody w tego typu odcinkach intensyfikują procesy utleniania oraz kolonizację powierzchni przez mikroorganizmy, co prowadzi do dalszego pogorszenia właściwości materiału.

5. W przypadku powłok polimocznikowych PMS i PMN, zmiany powierzchniowe powodowane eksploatacją manifestowały się poprzez mikropęknięcia, odsłanianie i wysuwanie włókien bazaltowych, a w przypadku PMS dodatkowo obserwowano powstawanie lokalnych zagłębień spowodowanych pękaniem uwieczonych w strukturze materiału pęcherzyków gazu. Zaobserwowano procesy „rozpuszczania” materiału już w wodzie o temperaturze $15\text{ }^{\circ}C$, intensyfikujące się wraz z czasem kontaktu oraz wzrostem temperatury.

6. Modyfikacja procesu aplikacji powłoki PMN doprowadziła do uzyskania materiału o wyższej jednorodności morfologicznej, gładziej powierzchni oraz bardziej uporządkowanej strukturze w porównaniu do PMS. Zwiększona zawartość i równomierność rozproszenia włókien bazaltowych w PMN sugeruje lepszą jakość przetwórczą, jednak koreluje z większą kruchością i ograniczoną odpornością na dynamiczne obciążenia mechaniczne.

7. Obie powłoki (PMS i PMN) wykazały ograniczoną trwałość w kontakcie z typowymi środkami dezynfekcyjnymi, przy czym, w przeciwieństwie do PE i PVC, najbardziej zaawansowane zmiany obserwowano po kontakcie z wodą zawierającą $NaClO$. Procesy degradacyjne przebiegały szybciej w PMS, charakteryzującej się mniejszym uporządkowaniem strukturalnym. Dominującym skutkiem działania środków dezynfekcyjnych na strukturę obu kompozytów był rozpad wiązań wodorowych, prowadzący do separacji mikrofazowej, a także postępujące utlenianie i zmiany

w obrębie pasm charakterystycznych. Tempo niszczenia materiałów wzrastało wraz z czasem ekspozycji i stężeniem dezynfektantów. Niska odporność chemiczna polimoczników budzi istotne wątpliwości, co do bezpieczeństwa ich długoterminowego stosowania w systemach dystrybucji wody pitnej.

8. Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały, że podczas długotrwałej eksploatacji wszystkie analizowane tworzywa sztuczne ulegają istotnym zmianom degradacyjnym zarówno w obrębie powierzchni, jak i w strukturze chemicznej głębiej położonych warstw tworzywa. Zjawiska te zachodzą niezależnie od typu materiału, jednak z różną intensywnością i dynamiką. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do rewizji podejścia do trwałości eksploatacyjnej tworzyw sztucznych stosowanych w instalacjach wodociągowych oraz potwierdzają konieczność wdrażania materiałów o wyższej odporności chemicznej i strukturalnej.

B) Uwalnianie mikroplastiku i migracja związków chemicznych

9. Starzejące PVC uwalnia do wody cząstki mikroplastiku o zróżnicowanej morfologii i stopniu utlenienia. Cząstki te wykazują obniżoną zawartość chloru i podwyższoną zawartość tlenu w porównaniu z nowym tworzywem, co wskazuje na ich generowanie w procesach oksydacyjnych. Dowodzi to, że długo eksploatowane rury PVC stanowią istotne źródło MP/NP i przyczyniają się do wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej mikroplastikiem.

10. Podczas eksploatacji rur PVC do wody migrują liczne związki organiczne, w tym toksyczne plastyfikatory na bazie ftalanów (np. DEHP, BBP, DBP) oraz produkty ich degradacji, a także nowoczesne plastyfikatory nieftalanowe (ATBC, DOA, DEHT), których uwalnianie wskazuje na problemy z ich prawidłowym związaniem z polimerem.

11. Poza zanieczyszczeniami organicznymi do wody pozostającej w kontakcie z PVC uwalniane są jony metali (Pb, Cd, Sn, Zn i Ba), stosowane jako stabilizatory termiczne tworzywa. W pierwszej kolejności do wody migrują stabilizatory cynowe oraz stabilizatory na bazie mydeł metalicznych, natomiast uwalnianie toksycznych dla konsumentów jonów ołowiu i kadmu jest spowolnione i rozpoczyna się wraz z pojawieniem się pierwszych mikrouszkodzeń powierzchni PVC. Proces migracji jonów metali z rur PVC do przesyłanej wody potęguje wzrost temperatury, co wskazuje, że na zanieczyszczenie metalami najbardziej narażone są wody wodociągowe produkowane z wód powierzchniowych, których temperatura w okresach letnich może przekroczyć nawet 25 °C.

12. Na powierzchni wewnętrznej rur PE po wieloletniej eksploatacji również obserwuje się liczne drobiny o zmodyfikowanym składzie pierwiastkowym, potwierdzające degradację

warstwy powierzchniowej, skutkującą uwalnianiem mikrocząstek tworzywa do wody. Proces ten przebiega etapowo: od zużycia dodatków stabilizujących, poprzez powstawanie pęknięć, aż po złuszczenie się fragmentów tworzywa.

13. Eksperymenty, przeprowadzone na stacji badawczej wykonanej z PE, potwierdziły wysoki potencjał materiału do uwalniania cząstek MP. Ponad 40% zidentyfikowanych cząstek w wodzie opuszczającej układ stanowiły drobiny PE, co wskazuje na przyrost ich stężenia o 30,5% w porównaniu z wodą zasilającą układ, i dowodzi, że starzejące rury PE mogą stanowić istotne źródło wtórnego mikroplastiku w wodzie pitnej.

14. Rury PE stanowią źródło różnorodnych związków organicznych migrujących do wody w niskich temperaturach oraz pod wpływem działania czynników utleniających, w tym środków dezynfekcyjnych. W analizowanych wodach identyfikowano zarówno pierwotne substancje dodatkowe (np. antyutleniacze, plastyfikatory), jak i produkty ich degradacji – aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, a w wodach zawierających NaClO również ich chlorowane pochodne, w tym trihalometany (THM). Uwalnianie niepożądanych domieszek wody z PE obserwowano przez cały czas trwania eksperymentów, jednak największą intensywność procesu notowano w pierwszych miesiącach eksploatacji oraz w okresach stagnacji. Dowodzi to, że kontakt wody pitnej z rurami PE, szczególnie w obszarach o niskich rozbiorach wody, może wpływać niekorzystnie na jej końcową jakość i szczególnie ważne dla konsumentów parametry organoleptyczne.

15. Powłoki polimocznikowe, ulegają procesom degradacyjnym, prowadzącym do odspajania fragmentów materiału i uwalniania ich do wody. Odrywające się cząstki zachowują skład zbliżony do wyjściowego polimeru, jednak z widocznymi oznakami utleniania (wzrost zawartości tlenu, spadek udziału węgla i azotu). Obecność chloru w strukturze wskazuje na trwałą chemiczną modyfikację polimeru pod wpływem środków dezynfekcyjnych.

16. Wysoki potencjał uwalniania MP z PMS i PMN potwierdził wzrost stężenia cząstek PU/PM w wodzie po kontakcie z okładzinami, wynoszący odpowiednio 4,3% i 2,5%, w odniesieniu do wody zasilającej. Niższe niż w przypadku PMS stężenie PU/PM notowane w wodzie po kontakcie z PMN świadczy wolniejszym tempie degradacji modyfikowanego tworzywa.

17. Okładziny polimocznikowe należy traktować jako istotne źródło wtórnego chemicznego zanieczyszczenia wody pitnej o poważnym wpływie na jej parametry organoleptyczne, w tym przede wszystkim zapach. Wśród uwalnianych z powłok związków organicznych identyfikowano zarówno produkty rozpadu materiału w postaci amin, jak również szereg lotnych związków organicznych charakteryzujących się silnym zapachem. Nieakceptowalny zapach wody

po kontakcie z badanymi żywicami polimocznikowymi (PMS i PMN) notowano przede wszystkim w wodach stagnujących, ale był również wyraźnie wyczuwalny w wodach płynących. Zastosowanie zmodyfikowanego materiału (PMN) ograniczało intensywność tych zjawisk, ale ich całkowicie nie eliminowało.

18. Wszystkie testowane tworzywa termoplastyczne stanowią istotne źródło wtórnego chemicznego zanieczyszczenia wody pitnej związkami organicznymi oraz cząstkami stałymi w postaci mikroplastiku, które dostają się do wody w wyniku ich postępującego procesu starzenia podczas długotrwałej eksploatacji

Mikroplastik w systemach wodociągowych

19. Wtórne zanieczyszczenie wody pitnej mikroplastikiem stwierdzono na wszystkich etapach łańcucha dostaw - od stacji uzdatniania, przez sieć przesyłową, aż po końcowe punkty poboru.

20. Ocena stopnia zanieczyszczenia mikroplastikiem wody produkowanej w SUW1 wykazała, że mimo skutecznej eliminacji większych cząstek w procesie uzdatniania, w wodzie uzdatnionej nadal obecne są frakcje MP o rozmiarach $< 50 \mu\text{m}$. Wśród zidentyfikowanych tworzyw dominowały PET, PE, PVC, EVA oraz PTT, których znaczny udział w całkowitej ilości wyizolowanych MP jest efektem eksploatacji infrastruktury technicznej obiektu.

21. W przypadku wody produkowanej w SUW2 stwierdzono podwyższone zanieczyszczenie cząstkami MP o rozmiarach $> 50 \mu\text{m}$, co może być związane z prowadzonymi na obiekcie pracami modernizacyjnymi. Potwierdzeniem tego założenia jest struktura materiałowa wyizolowanych MP, wskazująca na obecność licznych tworzyw wykorzystywanych do budowy i uszczelniania sieci wodociągowych. Wśród zidentyfikowanych cząstek dominowały drobiny PVC, PE, PA, PP i PET. W niższych stężeniach występowały PU/PM, EVA, PC, PTT i teflon.

22. Analiza wód dystrybuowanych, pobieranych w punktach pomiarowych zlokalizowanych na sieci wodociągowej w różnym oddaleniu od stacji uzdatniania, wykazała wzrost stężenia MP w porównaniu z wodą wprowadzaną do sieci dystrybucyjnej, narastający wraz z odległością od SUW, co potwierdza wtórne zanieczyszczenie wody związane z degradacją rur wykonanych z tworzyw sztucznych i/lub wymywaniem odkładających się przez lata fragmentów MP z osadów i biofilmów pokrywających wewnętrzne ściany rur przesyłowych.

23. W wodach dystrybuowanych w obszarze zasilania SUW1 znacznemu wzrostowi uległa liczba oznaczonych cząstek PE oraz PP w porównaniu z wodą uzdatnioną. Duży wzrost liczby cząstek PE w przesyłanej wodzie pozostaje w zgodzie z wynikami uzyskanymi dla póltechnicznej stacji badawczej i potwierdza wysoki potencjał uwalniania MP przez starzejące rury wodociągowe

wykonane z tego materiału. Wśród wyizolowanych MP zidentyfikowano również PVC, PA, EVA, PTT, PET, EPDM, PS, PMMA oraz PU/PM. Tak duża różnorodność materiałowa MP jest konsekwencją i potwierdzeniem wtórnego zanieczyszczenia wody podczas długotrwałego przesyłu rurociągami wykonanymi ze starzejących tworzyw sztucznych.

24. Analiza jakościowa MP wyizolowanych z wody dystrybuowanej w obszarze zasilania SUW2, wykazała spadek liczebności cząstek o wymiarach $> 20 \mu\text{m}$ pochodzących z PVC, PA, PU/PM i PC w porównaniu z wodą uzdatnioną, co wskazuje na ich zatrzymywanie w osadach korozyjnych i biofilmach. Wzrósł natomiast udział procentowy fragmentów PE, PET, PS i EVA.

25. Wyznaczone dla badanych wód wskaźniki PLI, PRI i H potwierdziły ich istotne zanieczyszczenie mikroplastikiem oraz wysokie ryzyko chemiczne i ekologiczne w całym analizowanym systemie dystrybucji wody. Szczególne zagrożenie stwierdzono w punkcie najbardziej oddalonym od SUW, który zidentyfikowano jako „hotspot zanieczyszczenia”, co bezpośrednio potwierdza postulowany problem wtórnego zanieczyszczenia wody MP w wyniku degradacji elementów infrastruktury wodociągowej.

Biofilmy w systemach wodociągowych

26. Materiały instalacyjne, ulegające degradacji, uwalniają do wody związki organiczne o podwyższonej biodostępności (aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe) oraz dodatki technologiczne, które stanowią łatwo dostępne źródło węgla, wspierające rozwój mikroorganizmów heterotroficznych.

27. Badane materiały w konsekwencji postępującej degradacji (obecność wżerów, szczelin, łuszczenie oraz wzrost chropowatości i porowatości powierzchni), tworzą powierzchnie szczególnie podatne na kolonizację przez mikroorganizmy heterotroficzne i rozwój biofilmów, co stanowi jedno z głównych zagrożeń dla czystości mikrobiologicznej wody pitnej.

28. W biofilmach obecnych na wewnętrznych powierzchniach rur z tworzyw sztucznych dochodzi do akumulacji mikroplastiku, w tym cząstek pochodzących z degradacji materiałów instalacyjnych, co potwierdziły zarówno badania modelowe, jak i analizy próbek pobranych z rzeczywistych odcinków sieci dystrybucyjnej.

29. Rozwój mikroorganizmów w systemach wodociągowych oraz ich aktywność metaboliczna, szczególnie w dojrzałych biofilmach, może prowadzić zarówno do wtórnego skażenia mikrobiologicznego oraz chemicznego wody, jak i wzrostu intensywności procesów starzeniowych poprzez biodegradację materiałów instalacyjnych, co określane jest mianem biokorozji.

IV. Literatura

- [1] de Moel P.J., Verberk J.Q.J.C., van Dijk J.C. Drinking Water: Principles and Practices. World Scientific; 2006. <https://doi.org/10.1142/6135>.
- [2] Liu G., Zhang Y., Knibbe W.-J., et al. Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: A review. *Water Research*, 2017; 116:135–48. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.031>.
- [3] Ainsworth R. Safe Piped Water: Managing Microbial Water Quality in Piped Distribution Systems. *Water Intelligence Online*, 2013; 12. <https://doi.org/10.2166/9781780405841>.
- [4] Lam T.W.L., Ho H.T., Ma A.T.H., et al. Microplastic Contamination of Surface Water-Sourced Tap Water in Hong Kong—A Preliminary Study. *Applied Sciences*, 2020; 10:3463. <https://doi.org/10.3390/app10103463>.
- [5] Vreeburg I.J.H.G., Boxall Dr.J.B. Discolouration in potable water distribution systems: A review. *Water Research*, 2007; 41:519–29. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.028>.
- [6] Pratesi C.B., A. L. Santos Almeida M.A., Cutrim Paz G.S., et al. Presence and Quantification of Microplastic in Urban Tap Water: A Pre-Screening in Brasilia, Brazil. *Sustainability*, 2021; 13:6404. <https://doi.org/10.3390/su13116404>.
- [7] AWWA. Buried no longer: Confronting America’s water infrastructure challenge 2012.
- [8] Tao H., Zhou L., Qi Y., et al. Variation of microplastics and biofilm community characteristics along the long-distance raw water pipeline. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023; 169:304–12. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.021>.
- [9] Holder S.L., Hedenqvist M.S., Nilsson F. Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes. *Water Research*, 2019; 157:301–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.084>.
- [10] Fish K., Osborn A.M., Boxall J.B. Biofilm structures (EPS and bacterial communities) in drinking water distribution systems are conditioned by hydraulics and influence discolouration. *Science of The Total Environment*, 2017; 593–594:571–80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.176>.
- [11] Liu G., Verberk J.Q.J.C., Van Dijk J.C. Bacteriology of drinking water distribution systems: an integral and multidimensional review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013; 97:9265–76. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5217-y>.
- [12] Prest E.I., Hammes F., van Loosdrecht M.C.M., et al. Biological Stability of Drinking Water: Controlling Factors, Methods, and Challenges. *Frontiers in Microbiology*, 2016; 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00045>.
- [13] Liu G., Ling F.Q., van der Mark E.J., et al. Comparison of Particle-Associated Bacteria from a Drinking Water Treatment Plant and Distribution Reservoirs with Different Water Sources. *Scientific Reports*, 2016; 6:20367. <https://doi.org/10.1038/srep20367>.
- [14] Verberk J.Q.J.C., O’Halloran K.J., Hamilton L.A., et al. Measuring particles in drinking water transportation systems with particle counters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2007; 56:345–55. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.069>.
- [15] Li D., Li Z., Yu J., et al. Characterization of Bacterial Community Structure in a Drinking Water Distribution System during an Occurrence of Red Water. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010; 76:7171–80. <https://doi.org/10.1128/AEM.00832-10>.

- [16] Sly L.I., Hodgkinson M.C., Arunpairojana V. Deposition of manganese in a drinking water distribution system. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990; 56:628–39. <https://doi.org/10.1128/aem.56.3.628-639.1990>.
- [17] Świetlik J., Raczyk-Stanislawiak U., Piszora P., et al. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research*, 2012; 46:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.006>.
- [18] Hammes F., Berger C., Köster O., et al. Assessing biological stability of drinking water without disinfectant residuals in a full-scale water supply system. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2010; 59:31–40. <https://doi.org/10.2166/aqua.2010.052>.
- [19] van der Wielen P.W.J.J., Bakker G., Atsma A., et al. A survey of indicator parameters to monitor regrowth in unchlorinated drinking water. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016; 2:683–92. <https://doi.org/10.1039/C6EW00007J>.
- [20] Wang H., Yu P., Schwarz C., et al. Phthalate Esters Released from Plastics Promote Biofilm Formation and Chlorine Resistance. *Environmental Science & Technology*, 2022; 56:1081–90. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04857>.
- [21] Kooij D. van der. Assimilable Organic Carbon as an Indicator of Bacterial Regrowth. *Journal AWWA*, 1992; 84:57–65. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07305.x>.
- [22] Azoor R., Shannon B., Fu G., et al. Performance of field-aged polymeric spray lining for water pipe rehabilitation. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2021; 116:104116. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2021.104116>.
- [23] Jung Y.J., Sinha S.K. Evaluation of Trenchless Technology Methods for Municipal Infrastructure System. *Journal of Infrastructure Systems*, 2007; 13:144–56. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1076-0342\(2007\)13:2\(144\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1076-0342(2007)13:2(144)).
- [24] Wu Y., Kang C., Nojumi M.M., et al. Current water main rehabilitation practice using trenchless technology. *Water Practice and Technology*, 2021; 16:707–23. <https://doi.org/10.2166/wpt.2021.026>.
- [25] Zhu H., Wang T., Wang Y., et al. Trenchless rehabilitation for concrete pipelines of water infrastructure: A review from the structural perspective. *Cement and Concrete Composites*, 2021; 123:104193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104193>.
- [26] Davis P., Burn S., Gould S., et al. Long-Term Performance Prediction for PE pipelines . 2007.
- [27] Frank A., Pinter G., Lang R.W. Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. *Polymer Testing*, 2009; 28:737–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>.
- [28] Andrady A.L., Neal M.A. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009; 364:1977–84. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- [29] Gambino I., Bagordo F., Grassi T., et al. Occurrence of Microplastics in Tap and Bottled Water: Current Knowledge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022; 19:5283. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095283>.
- [30] Mintenig S.M., Bäuerlein P.S., Koelmans A.A., et al. Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environmental Science: Nano*, 2018; 5:1640–9. <https://doi.org/10.1039/C8EN00186C>.

- [31] Novotna K., Cermakova L., Pivokonska L., et al. Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Science of The Total Environment*, 2019; 667:730–40. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.431>.
- [32] Pivokonsky M., Cermakova L., Novotna K., et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of The Total Environment*, 2018; 643:1644–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>.
- [33] Sixsmith T., Hanselka R. Handbook of Thermoplastic Piping System Design. CRC Press; 1997. <https://doi.org/10.1201/9781482273632>.
- [34] Wessel C.C., Lockridge G.R., Battiste D., et al. Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 2016; 109:178–83. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.002>.
- [35] Al-Malack M. Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *Journal of Hazardous Materials*, 2001; 82:263–74. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00366-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00366-6).
- [36] Dietrich A.M., Heim T. Taste and odor impacts of household plumbing materials. American Water Works Association Annual Conf. and Exposition, Denver: 2007.
- [37] Makris K.C., Andra S.S., Botsaris G. Pipe Scales and Biofilms in Drinking-Water Distribution Systems: Undermining Finished Water Quality. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014; 44:1477–523. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.790746>.
- [38] Tang J., Gallagher D.L., Dietrich A.M. Predicting Permeation of Organic Contaminants into Polyethylenes. *Journal of Environmental Engineering*, 2013; 139:205–12. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000644](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000644).
- [39] Świetlik J., Magnucka M. Chemical and microbiological safety of drinking water in distribution networks made of plastic pipes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2024; 11. <https://doi.org/10.1002/wat2.1704>.
- [40] Yang G., Gong M., Zheng X., et al. A review of microbial corrosion in reclaimed water pipelines: challenges and mitigation strategies. *Water Practice and Technology*, 2022; 17:731–48. <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.007>.
- [41] Costerton J.W., Lewandowski Z., Caldwell D.E., et al. MICROBIAL BIOFILMS. *Annual Review of Microbiology*, 1995; 49:711–45. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431>.
- [42] Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, 2015; 75:63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>.
- [43] Sejm. Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. 2001.
- [44] Marszałek Sejmu. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 15 maja 2024 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. Poland: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20240000757/O/D20240757.pdf>; 2024.
- [45] Minister Zdrowia. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzU 2017 Poz 2294*, 2017.

- [46] Parlament Europejski. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (wersja przekształcona) 2020.
- [47] PN-EN 12873-1:2014. Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi -- Wpływ spowodowany migracją -- Część 1: Metoda badania produktów wykonywanych przez producenta z materiałów organicznych lub szklanych (porcelana/emalia) lub zawierających te składniki. 2014.
- [48] ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iasonline.org/wp-content/uploads/2021/02/ISO-IEC-17025-2017-IAS.pdf>; 2017.
- [49] World Health Organization (WHO). Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water supplier 2009.
- [50] Anderson P.J., Warrack S., Langen V., et al. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada. *Environmental Pollution*, 2017; 225:223–31. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.072>.
- [51] Picó Y., Barceló D. Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions. *ACS Omega*, 2019; 4:6709–19. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00222>.
- [52] Di M., Liu X., Wang W., et al. Corrigendum to “Pollution in drinking water source areas: Microplastics in the Danjiangkou Reservoir, China” [Environ. Toxicol. Pharmacol. 65 (January) 2019 82–89]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019; 66:133. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.01.002>.
- [53] Hartz W.F., Björnsdotter M.K., Yeung L.W.Y., et al. Levels and distribution profiles of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in a high Arctic Svalbard ice core. *Science of The Total Environment*, 2023; 871:161830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161830>.
- [54] Cousins I.T., Johansson J.H., Salter M.E., et al. Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Environmental Science & Technology*, 2022; 56:11172–9. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02765>.
- [55] Sha B., Johansson J.H., Salter M.E., et al. Constraining global transport of perfluoroalkyl acids on sea spray aerosol using field measurements. *Science Advances*, 2024; 10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adl1026>.
- [56] Zawiadomienie Komisji. Wytyczne techniczne dotyczące metod analizy do celów monitorowania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. 2024.
- [57] Rosen E.M., Kotlarz N., Knappe D.R.U., et al. Drinking Water–Associated PFAS and Fluoroethers and Lipid Outcomes in the GenX Exposure Study. *Environmental Health Perspectives*, 2022; 130. <https://doi.org/10.1289/EHP11033>.
- [58] Xu Y., Jakobsson K., Harari F., et al. Exposure to high levels of PFAS through drinking water is associated with increased risk of type 2 diabetes—findings from a register-based study in Ronneby, Sweden. *Environmental Research*, 2023; 225:115525. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115525>.
- [59] Zare Jeddi M., Dalla Zuanna T., Barbieri G., et al. Associations of Perfluoroalkyl Substances with Prevalence of Metabolic Syndrome in Highly Exposed Young Adult Community Residents—A Cross-Sectional Study in Veneto Region, Italy. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021; 18:1194. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031194>.

- [60] Messmer M.F., Salloway J., Shara N., et al. Risk of Cancer in a Community Exposed to Per- and Poly-Fluoroalkyl Substances. *Environmental Health Insights*, 2022; 16. <https://doi.org/10.1177/11786302221076707>.
- [61] Li H., Hammarstrand S., Midberg B., et al. Cancer incidence in a Swedish cohort with high exposure to perfluoroalkyl substances in drinking water. *Environmental Research*, 2022; 204:112217. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112217>.
- [62] Li Y., Xu Y., Fletcher T., et al. Associations between perfluoroalkyl substances and thyroid hormones after high exposure through drinking water. *Environmental Research*, 2021; 194:110647. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110647>.
- [63] Gallo E., Barbiellini Amidei C., Barbieri G., et al. Perfluoroalkyl substances and thyroid stimulating hormone levels in a highly exposed population in the Veneto Region. *Environmental Research*, 2022; 203:111794. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111794>.
- [64] Andersson E.M., Scott K., Xu Y., et al. High exposure to perfluorinated compounds in drinking water and thyroid disease. A cohort study from Ronneby, Sweden. *Environmental Research*, 2019; 176:108540. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108540>.
- [65] Komisja Europejska. Decyzja Delegowana Komisji (UE) 2024/1441. 2024.
- [66] Kwietniewski M., M.-K.K., S.J. Development of renewal of water supply networks in Poland in years 2011–2015. *Underground Infrastructure of Urban Areas 4*, Londyn: 2018 Taylor & Francis Group; 2017, p. 119–28.
- [67] Kwietniewski M. T.M., F.E., S.M. Badania struktury materiałowej oraz zakresu stosowania technologii odnowy sieci wodociągowych w Polsce w latach 2005-2008. 2010:17–33.
- [68] Kwietniewski M. M.-K.K., O.A., P.J. Technologie odnowy komunalnych sieci kanalizacyjnych w Polsce w latach 2000 – 2005 w świetle danych z eksploatacji. *II Międzynarodowa Konferencja NO-DIG POLAND 2008 Technologie Bezwykopowe w Inżynierii Środowiska Kielce IV 2008*, 2008.
- [69] Kwietniewski M. Problem doboru materiałów do budowy sieci wodociągowych – cz. I 2018. https://inzynierbudownictwa.pl/problem-doboru-materialow-do-budowy-sieci-wodociagowych-cz-i/?utm_source=chatgpt.com (accessed February 27, 2025).
- [70] Najwyższa Izba Kontroli (197/2021/P/21/102/LZG). Gospodarowanie zasobami wodnymi przez przedsiębiorstwa wodociągowe w gminach wiejskich. 2022.
- [71] Kruszyński W. Wpływ zmian i liczby lokalizacji ujęć na przepływ wody w wybranych sieciach wodociągowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011; 26.
- [72] Czopik Ł. Zarządzanie ryzykiem w podnoszeniu efektywności operacyjnej funkcjonowania systemu zaopatrzenia w wodę Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów S.A. Politechnika Śląska, 2024.
- [73] Kowalski D., Misztal-Kruk K. Failure of water supply networks in selected Polish towns based on the field reliability tests. *Engineering Failure Analysis*, 2013; 35:736–42. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.07.017>.
- [74] Shuvalov M. V., Tarakanov D.I. Using pipes from various materials for water supply pipe line network. *Urban Construction and Architecture*, 2023; 13:53–9. <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2023.01.07>.
- [75] Nawrocki J., Ś.J. Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 2011; 33.

- [76] Tchórzewska-Cieślak B., Szpak D., Piegdoń I., et al. Quality Analysis of Water Network Failure. *Journal of KONBiN*, 2018; 47:67–85. <https://doi.org/10.2478/jok-2018-0039>.
- [77] Kowalski D., Miszta-Kruk K. Failure of water supply networks in selected Polish towns based on the field reliability tests. *Engineering Failure Analysis*, 2013; 35:736–42. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.07.017>.
- [78] Nawrocki J., Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., et al. Corrosion in a distribution system: Steady water and its composition. *Water Research*, 2010; 44:1863–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.020>.
- [79] Diera T., Thomsen A.H., Tisler S., et al. A non-target screening study of high-density polyethylene pipes revealed rubber compounds as main contaminant in a drinking water distribution system. *Water Research*, 2023; 229:119480. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119480>.
- [80] Whelton A.J., Dietrich A.M., Gallagher D.L. Impact of Chlorinated Water Exposure on Contaminant Transport and Surface and Bulk Properties of High-Density Polyethylene and Cross-Linked Polyethylene Potable Water Pipes. *Journal of Environmental Engineering*, 2011; 137:559–68. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000366](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000366).
- [81] Whelton A., Dietrich A.M., Gallagher D.L. Contaminant Diffusion, Solubility, and Material Property Differences between HDPE and PEX Potable Water Pipes. *Journal of Environmental Engineering*, 2010; 136:227–37.
- [82] Denberg M., Arvin E., Hassager O. Modelling of the release of organic compounds from polyethylene pipes to water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2007; 56:435–43. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.020>.
- [83] PN-EN 12201-3:2024-04. Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do przesyłania wody oraz do ciśnieniowej kanalizacji deszczowej i sanitarnej -- Polietylen (PE. Polska: 2024.
- [84] Freudenthaler P.J., Fischer J., Liu Y., et al. Short- and Long-Term Performance of Pipe Compounds Containing Polyethylene Post-Consumer Recyclates from Packaging Waste. *Polymers*, 2022; 14:1581. <https://doi.org/10.3390/polym14081581>.
- [85] Li B., Yu W., Xie Y., et al. Trenchless rehabilitation of sewage pipelines from the perspective of the whole technology chain: A state-of-the-art review. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2023; 134:105022. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2023.105022>.
- [86] Oh Y., Park H., Kim K., et al. Development of die drawing design factor prediction models for trenchless rehabilitation of water pipes: a case study. *AQUA — Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 2024; 73:1190–204. <https://doi.org/10.2166/aqua.2024.006>.
- [87] Saint-Gobain. System TT PE n.d. <https://www.pamline.pl/system-tt-pe> (accessed March 3, 2025).
- [88] Sadiki A.-D., Williams D.T. A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere*, 1999; 38:1541–8. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00374-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00374-9).
- [89] Sadiki A.-I., Williams D.T., Carrier R., et al. Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials. *Chemosphere*, 1996; 32:2389–98. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00134-8](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00134-8).
- [90] Merah N. Natural weathering effects on some properties of CPVC pipe material. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007; 191:198–201. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.03.031>.

- [91] Walter R.K., Lin P.-H., Edwards M., et al. Investigation of factors affecting the accumulation of vinyl chloride in polyvinyl chloride piping used in drinking water distribution systems. *Water Research*, 2011; 45:2607–15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.016>.
- [92] PN-EN ISO 1452. Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do przesyłania wody oraz do ciśnieniowego odwadniania i kanalizacji układanej pod ziemią i nad ziemią -- Nieplastyfikowany poli(chlorek winylu) (PVC-U). 2010.
- [93] Feld L., Silva V.H. da, Murphy F., et al. A Study of Microplastic Particles in Danish Tap Water. *Water*, 2021; 13:2097. <https://doi.org/10.3390/w13152097>.
- [94] Mukotaka A., Kataoka T., Nihei Y. Rapid analytical method for characterization and quantification of microplastics in tap water using a Fourier-transform infrared microscope. *Science of The Total Environment*, 2021; 790:148231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148231>.
- [95] Shen M., Zeng Z., Wen X., et al. Presence of microplastics in drinking water from freshwater sources: the investigation in Changsha, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021; 28:42313–24. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13769-x>.
- [96] Bortel K. Trwałość instalacji z tworzyw sztucznych. IV Konferencja techniczna pt. „Sieci kanalizacyjne i wodociągowe z tworzyw sztucznych. Tanio i na lata.”, Wisła: 2020.
- [97] Fischer J., Freudenthaler P., Lang R., et al. Chlorinated Water Induced Aging of Pipe Grade Polypropylene Random Copolymers. *Polymers*, 2019; 11:996. <https://doi.org/10.3390/polym11060996>.
- [98] PN-EN ISO 15874. Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do instalacji wody ciepłej i zimnej – Polipropylen (PP). Polska: PN-EN ISO 15874; 2013.
- [99] Yoon S.H., Oh J.O. Prediction of long term performance for GRP pipes under sustained internal pressure. *Composite Structures*, 2015; 134:185–9. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.075>.
- [100] Farshad M., Necola A. Strain corrosion of glass fibre-reinforced plastics pipes. *Polymer Testing*, 2004; 23:517–21. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.12.003>.
- [101] Ancaş A.D., Munteanu C., Istrate B., et al. The Influence of the Environment for Glass-Reinforced Plastic Composite Material Used for Ground Water Transport Pipes. *Materials*, 2021; 14:3160. <https://doi.org/10.3390/ma14123160>.
- [102] Ahmad M., Bajahlan A.S. Quality comparison of tap water vs. bottled water in the industrial city of Yanbu (Saudi Arabia). *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009; 159:1–14. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0608-8>.
- [103] United States Environmental Protection Agency. Consolidated List of Chemicals Subject to the Emergency Planning and Community Right-To-Know Act (EPCRA), Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA), Section 112(r)(7) of the Clean Air Act (CAA), and Section 311(j)(5) of the Clean Water Act (CWA). *U S EPA List of Lists*, 2024.
- [104] Pizzurro D.M. M.D.B.I.A. Characterization of Leacha Chemical Substances from Common Drinking Water Piping Materials. *Gradient*, 2014. https://esemag.com/wp-content/uploads/2018/06/Pizzurro-et-al_2018_Piping-Review-White-Paper.pdf (accessed March 6, 2025).
- [105] Skjevrak I., Lund V., Ormerod K., et al. Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and treated water from the distribution

- network. *Water Research*, 2005; 39:4133–41. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.033>.
- [106] Rożej A., Cydzik-Kwiatkowska A., Kowalska B., et al. Structure and microbial diversity of biofilms on different pipe materials of a model drinking water distribution systems. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015; 31:37–47. <https://doi.org/10.1007/s11274-014-1761-6>.
- [107] Zhang M., Howe K.J., Minakata D. Predicting the Partitioning of Organic Compounds through Polymer Materials: Quantum Mechanical Applications. *Journal of Environmental Engineering*, 2018; 144. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001361](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001361).
- [108] Brocca D., Arvin E., Mosbæk H. Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, 2002; 36:3675–80. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00084-2).
- [109] Shaikh M.M., Mohd Hanafiah M., O. Basheer A. Leaching of Organic Toxic Compounds from PVC Water Pipes in Medina Al-Munawarah, Kingdom of Saudi Arabia. *Processes*, 2019; 7:641. <https://doi.org/10.3390/pr7100641>.
- [110] Biedroń I., Traczewska T., Konieczny T., et al. Characterization Of Biofilms From Selected Synthetic Materials Used In Water Distribution System. *Journal of Ecological Engineering*, 2017; 18:284–93. <https://doi.org/10.12911/22998993/67850>.
- [111] Lundbäck M. Longterm performance of polyolefins in different environments including chlorinated water: antioxidant consumption and migration and polymer degradation. School of Chemical Science and Engineering, 2005.
- [112] Dionisio K.L., Phillips K., Price P.S., et al. The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. *Scientific Data*, 2018; 5:180125. <https://doi.org/10.1038/sdata.2018.125>.
- [113] Regnery J., Püttmann W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Research*, 2010; 44:4097–104. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.024>.
- [114] CPAchem. Karta charakterystyki 1907/2006/WE, artykuł 31: Epichlorhydrin [CAS:106-89-8] (SB11501). Polska: 2024.
- [115] Zhang L., Ren R., He H., et al. Assessing human exposure to phthalate esters in drinking water migrated from various pipe materials and water filter elements during water treatments and storage. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023; 30:47832–43. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25633-1>.
- [116] De Vietro N., Triggiano F., Cotugno P., et al. Analytical Investigation of Phthalates and Heavy Metals in Edible Ice from Vending Machines Connected to the Italian Water Supply. *Foods*, 2024; 13:2910. <https://doi.org/10.3390/foods13182910>.
- [117] Liu Y., Li Z., Jalón-Rojas I., et al. Assessing the potential risk and relationship between microplastics and phthalates in surface seawater of a heavily human-impacted metropolitan bay in northern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020; 204:111067. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111067>.
- [118] Ye X., Wang P., Wu Y., et al. Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020; 27:42082–91. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10136-0>.

- [119] Tracy J.W., Guo A., Liang K., et al. Sources of and Solutions to Toxic Metal and Metalloid Contamination in Small Rural Drinking Water Systems: A Rapid Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020; 17:7076. <https://doi.org/10.3390/ijerph17197076>.
- [120] Domoń A., Kowalska B., Papciak D., et al. Safety of Tap Water in Terms of Changes in Physical, Chemical, and Biological Stability. *Water*, 2024; 16:1221. <https://doi.org/10.3390/w16091221>.
- [121] Gonzalez S., Lopez-Roldan R., Cortina J.-L. Presence of metals in drinking water distribution networks due to pipe material leaching: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2013; 95:870–89. <https://doi.org/10.1080/02772248.2013.840372>.
- [122] Sun H.F., Shang H.R. Determination of Vinyl Chloride Monomer in Wastewater Using Purge and Trap Gas-Chromatograph Method. *Advanced Materials Research*, 2013; 726–731:283–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.726-731.283>.
- [123] Chen C., Chen L., Yao Y., et al. Organotin Release from Polyvinyl Chloride Microplastics and Concurrent Photodegradation in Water: Impacts from Salinity, Dissolved Organic Matter, and Light Exposure. *Environmental Science & Technology*, 2019; 53:10741–52. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03428>.
- [124] García-Timmermans C., Malfroot B., Dierendonck C., et al. Pilot-scale drinking water distribution system to study water quality changes during transport. *Npj Clean Water*, 2023; 6:52. <https://doi.org/10.1038/s41545-023-00264-8>.
- [125] Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., et al. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*, 2003; 37:1912–20. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00576-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00576-6).
- [126] Kowalska B., Kowalski D., Kwietniewski M. Wymywanie związków organicznych w sieciach wodociągowych wykonanych z PVC. *Instal : Teoria i Praktyka w Instalacjach*, 2009; 4:42–6.
- [127] Allen N.S., Edge M. Perspectives on additives for polymers. 1. Aspects of stabilization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021; 27:5–27. <https://doi.org/10.1002/vnl.21807>.
- [128] Mercea P.V., Losher C., Benz H., et al. Migration of substances from unplasticized polyvinylchloride into drinking water. Estimation of conservative diffusion coefficients. *Polymer Testing*, 2021; 104:107385. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107385>.
- [129] Fadel H.A. Contamination from plastic pipes in small systems: migration and leaching. *Applied Water Science*, 2022; 12:231. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01751-y>.
- [130] Connell M., Stenson A., Weinrich L., et al. PEX and PP Water Pipes: Assimilable Carbon, Chemicals, and Odors. *Journal AWWA*, 2016; 108. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2016.108.0016>.
- [131] Löschner D., Rapp T., Schlosser F.-U., et al. Experience with the application of the draft European Standard prEN 15768 to the identification of leachable organic substances from materials in contact with drinking water by GC-MS. *Analytical Methods*, 2011; 3:2547. <https://doi.org/10.1039/c1ay05471f>.
- [132] Lasheen M.R., Sharaby C.M., El-Kholy N.G., et al. Factors influencing lead and iron release from some Egyptian drinking water pipes. *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 160:675–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.040>.

- [133] Song X., Wu X., Song X., et al. Sorption and desorption of petroleum hydrocarbons on biodegradable and nondegradable microplastics. *Chemosphere*, 2021; 273:128553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128553>.
- [134] Su L., Xue Y., Li L., et al. Microplastics in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution*, 2016; 216:711–9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>.
- [135] Di M., Wang J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of The Total Environment*, 2018; 616–617:1620–7. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.150>.
- [136] Saquing J.M., Saquing C.D., Knappe D.R.U., et al. Impact of Plastics on Fate and Transport of Organic Contaminants in Landfills. *Environmental Science & Technology*, 2010; 44:6396–402. <https://doi.org/10.1021/es101251p>.
- [137] Liu X., Shi H., Xie B., et al. Microplastics as Both a Sink and a Source of Bisphenol A in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, 2019; 53:10188–96. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02834>.
- [138] Ryssel S.T., Arvin E., Lützhøft H.-C.H., et al. Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. *Water Research*, 2015; 81:269–78. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.054>.
- [139] Dear J.P., Mason N.S. Effect of chlorine on polyethylene pipes in water distribution networks. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2006; 220:97–111. <https://doi.org/10.1243/14644207JMDA88>.
- [140] Jiang J., Wang X., Ren H., et al. Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China. *Science of The Total Environment*, 2020; 746:141378. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141378>.
- [141] Lehner R., Weder C., Petri-Fink A., et al. Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health. *Environmental Science & Technology*, 2019; 53:1748–65. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05512>.
- [142] Leslie H.A., van Velzen M.J.M., Brandsma S.H., et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 2022; 163:107199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>.
- [143] Gaspar L., Bartman S., Coppotelli G., et al. Acute Exposure to Microplastics Induced Changes in Behavior and Inflammation in Young and Old Mice. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023; 24:12308. <https://doi.org/10.3390/ijms241512308>.
- [144] Zhao W., Zhao Y., Geng T., et al. Co-transport behavior and Trojan-horse effect of colloidal microplastics with different functional groups and heavy metals in porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 2023; 459:131892. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131892>.
- [145] Gigault J., Halle A. ter, Baudrimont M., et al. Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*, 2018; 235:1030–4. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>.
- [146] Koelmans A.A., Besseling E., Shim W.J. Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. Marine Anthropogenic Litter, Cham: Springer International Publishing; 2015, p. 325–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12.

- [147] da Costa J.P., Santos P.S.M., Duarte A.C., et al. (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. *Science of The Total Environment*, 2016; 566–567:15–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.041>.
- [148] Boucher J., Friot D. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature; 2017. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>.
- [149] Mason S.A., Garneau D., Sutton R., et al. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, 2016; 218:1045–54. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>.
- [150] Mintenig S.M., Int-Veen I., Löder M.G.J., et al. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, 2017; 108:365–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
- [151] Mintenig S.M., Löder M.G.J., Primpke S., et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of The Total Environment*, 2019; 648:631–5. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>.
- [152] Cole M., Lindeque P., Halsband C., et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 2011; 62:2588–97. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.
- [153] Taghipour H., Ghayebzadeh M., Ganji F., et al. Tracking microplastics contamination in drinking water in Zahedan, Iran: From source to consumption taps. *Science of The Total Environment*, 2023; 872:162121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162121>.
- [154] Bordós G., Urbányi B., Micsinai A., et al. Identification of microplastics in fish ponds and natural freshwater environments of the Carpathian basin, Europe. *Chemosphere*, 2019; 216:110–6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.110>.
- [155] Dris R., Gasperi J., Rocher V., et al. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, 2015; 12:592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>.
- [156] Leslie H.A., Brandsma S.H., van Velzen M.J.M., et al. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International*, 2017; 101:133–42. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.
- [157] Luo T., Zhang Y., Wang C., et al. Maternal exposure to different sizes of polystyrene microplastics during gestation causes metabolic disorders in their offspring. *Environmental Pollution*, 2019; 255:113122. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113122>.
- [158] Semmouri I., Vercauteren M., Van Acker E., et al. Presence of microplastics in drinking water from different freshwater sources in Flanders (Belgium), an urbanized region in Europe. *International Journal of Food Contamination*, 2022; 9:6. <https://doi.org/10.1186/s40550-022-00091-8>.
- [159] Triebeskorn R., Braunbeck T., Grummt T., et al. Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019; 110:375–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.023>.
- [160] Wang W., Ndungu A.W., Li Z., et al. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 2017; 575:1369–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>.

- [161] Zhao S., Zhu L., Wang T., et al. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 2014; 86:562–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.032>.
- [162] Vibhatabandhu P., Srithongouthai S. Abundance and Characteristics of Microplastics Contaminating the Surface Water of the Inner Gulf of Thailand. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022; 233:50. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05531-x>.
- [163] Sarin C., Klomjek P. Spatial and seasonal distribution of microplastic in surface water of Bueng Boraphet Wetland—a Ramsar wetland in Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022; 194:904. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10578-8>.
- [164] Wang W., Yuan W., Chen Y., et al. Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China. *Science of The Total Environment*, 2018; 633:539–45. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.211>.
- [165] Ferraz M., Bauer A.L., Valiati V.H., et al. Microplastic Concentrations in Raw and Drinking Water in the Sinos River, Southern Brazil. *Water*, 2020; 12:3115. <https://doi.org/10.3390/w12113115>.
- [166] Pittroff M., Müller Y.K., Witzig C.S., et al. Microplastic analysis in drinking water based on fractionated filtration sampling and Raman microspectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021; 28:59439–51. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12467-y>.
- [167] Shruti V.C., Pérez-Guevara F., Kutralam-Muniasamy G. Metro station free drinking water fountain- A potential “microplastics hotspot” for human consumption. *Environmental Pollution*, 2020; 261:114227. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114227>.
- [168] Fortin S., Song B., Burbage C. Quantifying and identifying microplastics in the effluent of advanced wastewater treatment systems using Raman microspectroscopy. *Marine Pollution Bulletin*, 2019; 149:110579. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110579>.
- [169] Talvitie J., Mikola A., Setälä O., et al. How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*, 2017; 109:164–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.046>.
- [170] Pivokonský M., Pivokonská L., Novotná K., et al. Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. *Science of The Total Environment*, 2020; 741:140236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>.
- [171] Negrete Velasco A., Ramseier Gentile S., Zimmermann S., et al. Contamination and Removal Efficiency of Microplastics and Synthetic Fibres in a Conventional Drinking Water Treatment Plant. *Frontiers in Water*, 2022; 4. <https://doi.org/10.3389/frwa.2022.835451>.
- [172] Khan M.T., Ahmad M., Hossain M.F., et al. Microplastic removal by coagulation: a review of optimizing the reaction conditions and mechanisms. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, 2023; 2. <https://doi.org/10.20517/wecn.2023.39>.
- [173] Chae Y., An Y.-J. Effects of micro- and nanoplastics on aquatic ecosystems: Current research trends and perspectives. *Marine Pollution Bulletin*, 2017; 124:624–32. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.070>.
- [174] Tong H., Jiang Q., Hu X., et al. Occurrence and identification of microplastics in tap water from China. *Chemosphere*, 2020; 252:126493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126493>.
- [175] Bond T., Ferrandiz-Mas V., Felipe-Sotelo M., et al. The occurrence and degradation of aquatic plastic litter based on polymer physicochemical properties: A review. *Critical*

- Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018; 48:685–722. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1483155>.
- [176] Pico Y., Alfathan A., Barcelo D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019; 113:409–25. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.022>.
 - [177] Wang W., Wang J. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018; 108:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.026>.
 - [178] Keerthika K., Padmavathy P., Rani V., et al. Spatial, seasonal and ecological risk assessment of microplastics in sediment and surface water along the Thoothukudi, south Tamil Nadu, south east India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022; 194:820. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10468-z>.
 - [179] Fatema K., Rahman T., Islam M.J., et al. Microplastics pollution in the river Karnaphuli: a preliminary study on a tidal confluence river in the southeast coast of Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022; 30:38853–68. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24998-z>.
 - [180] Dalmau-Soler J., Ballesteros-Cano R., Boleda M.R., et al. Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 2021; 28:59462–72. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>.
 - [181] Moore M. V., Yamamuro M., Timoshkin O.A., et al. Lake-wide assessment of microplastics in the surface waters of Lake Baikal, Siberia. *Limnology*, 2022; 23:265–74. <https://doi.org/10.1007/s10201-021-00677-9>.
 - [182] Luo W., Su L., Craig N.J., et al. Comparison of microplastic pollution in different water bodies from urban creeks to coastal waters. *Environmental Pollution*, 2019; 246:174–82. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.081>.
 - [183] Yuan W., Liu X., Wang W., et al. Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019; 170:180–7. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.126>.
 - [184] Mao R., Hu Y., Zhang S., et al. Microplastics in the surface water of Wuliangsuhai Lake, northern China. *Science of The Total Environment*, 2020; 723:137820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137820>.
 - [185] Chu X., Zheng B., Li Z., et al. Occurrence and distribution of microplastics in water supply systems: In water and pipe scales. *Science of The Total Environment*, 2022; 803:150004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150004>.
 - [186] Sharifi H., Movahedian Attar H. Identification, Quantification, and Evaluation of Microplastics Removal Efficiency in a Water Treatment Plant (A Case Study in Iran). *Air, Soil and Water Research*, 2022; 15. <https://doi.org/10.1177/11786221221134945>.
 - [187] Barbier J.-S., Dris R., Lecarpentier C., et al. Microplastic occurrence after conventional and nanofiltration processes at drinking water treatment plants: Preliminary results. *Frontiers in Water*, 2022; 4. <https://doi.org/10.3389/frwa.2022.886703>.
 - [188] Radityaningrum A.D., Trihadiningrum Y., Mar'atusholihah, et al. Microplastic contamination in water supply and the removal efficiencies of the treatment plants: A case of Surabaya City, Indonesia. *Journal of Water Process Engineering*, 2021; 43:102195. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102195>.

- [189] Dronjak L., Exposito N., Rovira J., et al. Screening of microplastics in water and sludge lines of a drinking water treatment plant in Catalonia, Spain. *Water Research*, 2022; 225:119185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119185>.
- [190] Zhang M., Li J., Ding H., et al. Distribution Characteristics and Influencing Factors of Microplastics in Urban Tap Water and Water Sources in Qingdao, China. *Analytical Letters*, 2020; 53:1312–27. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1705476>.
- [191] Erdem İ.Ç., Yurtsever M., Şahin F. Determination of microplastics in drinking water treatment plants and tap water in Kocaeli, Turkey. *Urban Water Journal*, 2024; 21:941–52. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2024.2395814>.
- [192] Chen Y., Wang Y., Hu B., et al. Drinking Water Network as a Potential Pathway for Micro- and Nanoplastics Exposure to Human: A Mini Review. *Water*, 2025; 17:1188. <https://doi.org/10.3390/w17081188>.
- [193] Li X., Yu Y., Yang M., et al. Tracking Microplastics Contamination in Drinking Water Supply Chain in Haikou, China: From Source to Household Taps. *Toxics*, 2024; 12:793. <https://doi.org/10.3390/toxics12110793>.
- [194] Zhou G., Wu Q., Wei X.-F., et al. Tracing microplastics in rural drinking water in Chongqing, China: Their presence and pathways from source to tap. *Journal of Hazardous Materials*, 2023; 459:132206. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132206>.
- [195] Świetlik J., Magnucka M. Aging of drinking water transmission pipes during long-term operation as a potential source of nano- and microplastics. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2025; 263:114467. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2024.114467>.
- [196] Deng Y., Zhang Y., Lemos B., et al. Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Scientific Reports*, 2017; 7:46687. <https://doi.org/10.1038/srep46687>.
- [197] Hwang J., Choi D., Han S., et al. An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells. *Science of The Total Environment*, 2019; 684:657–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.071>.
- [198] Lei L., Liu M., Song Y., et al. Polystyrene (nano)microplastics cause size-dependent neurotoxicity, oxidative damage and other adverse effects in *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Science: Nano*, 2018; 5:2009–20. <https://doi.org/10.1039/C8EN00412A>.
- [199] Mahadevan G., Valiyaveetil S. Understanding the interactions of poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl chloride) nanoparticles with BHK-21 cell line. *Scientific Reports*, 2021; 11:2089. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80708-0>.
- [200] Mintoo M.J., Kousar R. Reports of Microplastic in Human Blood. *Microplastic Pollution*, Singapore: Springer Nature Singapore; 2024, p. 263–70. https://doi.org/10.1007/978-981-99-8357-5_15.
- [201] Marfella R., Prattichizzo F., Sardù C., et al. Microplastics and Nanoplastics in Atheromas and Cardiovascular Events. *New England Journal of Medicine*, 2024; 390:900–10. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2309822>.
- [202] Bhattacharya P., Lin S., Turner J.P., et al. Physical Adsorption of Charged Plastic Nanoparticles Affects Algal Photosynthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010; 114:16556–61. <https://doi.org/10.1021/jp1054759>.
- [203] Lagarde F., Olivier O., Zanella M., et al. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent

- on polymer type. *Environmental Pollution*, 2016; 215:331–9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.006>.
- [204] Rehse S., Kloas W., Zarfl C. Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 2016; 153:91–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.133>.
- [205] Rochman C.M., Hoh E., Kurobe T., et al. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports*, 2013; 3:3263. <https://doi.org/10.1038/srep03263>.
- [206] Imhof H.K., Ivleva N.P., Schmid J., et al. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 2013; 23:R867–8. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>.
- [207] Qaiser Z., Aqeel M., Sarfraz W., et al. Microplastics in wastewaters and their potential effects on aquatic and terrestrial biota. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023; 8:100536. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100536>.
- [208] de Souza Machado A.A., Kloas W., Zarfl C., et al. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global Change Biology*, 2018; 24:1405–16. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>.
- [209] Gao F., Li J., Sun C., et al. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 2019; 144:61–7. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.039>.
- [210] Gnatowski A., Chyra M., Baranowski W. Analysis of thermomechanical properties and morphology of polyethylene pipes after aging by UV radiation. *Polimery*, 2014; 59:308–13. <https://doi.org/10.14314/polimery.2014.308>.
- [211] Devilliers C., Laiarinandrasana L., Fayolle B., et al. Characterisation of aged HDPE pipes from drinking water distribution: investigation of crack depth by not ring tests under creep loading. *Eclipsecon*, 2018.
- [212] Eng J., Sassi T., Steele T., et al. The Effects of Chlorinated Water on Polyethylene Pipes. *Plastics Engineering*, 2011; 67:18–24. <https://doi.org/10.1002/j.1941-9635.2011.tb00747.x>.
- [213] HASSINEN J. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 2004; 84:261–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.019>.
- [214] Whelton A.J., Dietrich A.M. Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2009; 94:1163–75. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.013>.
- [215] Heim T.H., Dietrich A.M. Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. *Water Research*, 2007; 41:757–64. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.028>.
- [216] Durand M.L., Dietrich A.M. Contributions of silane cross-linked PEX pipe to chemical/solvent odours in drinking water. *Water Science and Technology*, 2007; 55:153–60. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.174>.
- [217] Colin X., Audouin L., Verdu J., et al. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering & Science*, 2009; 49:1429–37. <https://doi.org/10.1002/pen.21258>.

- [218] Gedde U.W., Viebke J., Leijström H., et al. Long-term properties of hot-water polyolefin pipes—a review. *Polymer Engineering & Science*, 1994; 34:1773–87. <https://doi.org/10.1002/pen.760342402>.
- [219] Chung S., Oliphant K., Vibien P., et al. An examination of the relative impact of common potable water disinfectants (chlorine, chloramines and chlorine dioxide) on plastic piping system components. *Jana Laboratories, Inc*, 2006.
- [220] Khan I.A., Lee K.H., Lee Y.-S., et al. Degradation analysis of polymeric pipe materials used for water supply systems under various disinfectant conditions. *Chemosphere*, 2022; 291:132669. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132669>.
- [221] Bredács M., Frank A., Bastero A., et al. Accelerated aging of polyethylene pipe grades in aqueous chlorine dioxide at constant concentration. *Polymer Degradation and Stability*, 2018; 157:80–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.019>.
- [222] Vertova A., Miani A., Lesma G., et al. Chlorine Dioxide Degradation Issues on Metal and Plastic Water Pipes Tested in Parallel in a Semi-Closed System. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019; 16:4582. <https://doi.org/10.3390/ijerph16224582>.
- [223] Shi J., Zhang K., Xiao T., et al. Exposure to disinfection by-products and risk of cancer: A systematic review and dose-response meta-analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024; 270:115925. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115925>.
- [224] Xiao R., Deng Y., Xu Z., et al. Disinfection Byproducts and Their Precursors in Drinking Water Sources: Origins, Influencing Factors, and Environmental Insights. *Engineering*, 2024; 36:36–50. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.08.017>.
- [225] Redondo-Hasselerharm P.E., Cserbik D., Flores C., et al. Insights to estimate exposure to regulated and non-regulated disinfection by-products in drinking water. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2024; 34:23–33. <https://doi.org/10.1038/s41370-022-00453-6>.
- [226] Cao G., Huang K., Whelton A.J., et al. Formation and sorption of trihalomethanes from cross-linked polyethylene pipes following chlorinated water exposure. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020; 6:2479–91. <https://doi.org/10.1039/D0EW00262C>.
- [227] Bangash M.H., Ejaz N., Nasreen S. Investigating the Role of Chlorine Dosage and Pipe Material on Spatial and Temporal Variability of Trihalomethanes and Trihaloacetic Acids Production in Water Networks. *International Journal of Sustainable Applied Sciences*, 2024; 2.
- [228] Kameda T., Fukuda Y., Grause G., et al. Effect of the nucleophilicity and solvent on the chemical modification of flexible poly(vinyl chloride) by substitution. *Polymer Engineering & Science*, 2011; 51:1108–15. <https://doi.org/10.1002/pen.21693>.
- [229] Zhang M., Xiao C., Ding L., et al. Probing the aging process and mechanism of microplastics under reduction conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 2023; 451:131185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131185>.
- [230] Li Y., Wu Y., Guo K., et al. Effect of chlorination and ultraviolet on the adsorption of pefloxacin on polystyrene and polyvinyl chloride. *Journal of Environmental Sciences*, 2025; 149:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.02.001>.
- [231] Zhang L., Liu S. Investigation of Organic Compounds Migration from Polymeric Pipes into Drinking Water under Long Retention Times. *Procedia Engineering*, 2014; 70:1753–61. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.193>.

- [232] Zhang L., Liu S., Liu W. Investigation of organic matter migrating from polymeric pipes into drinking water under different flow manners. *Environ Sci: Processes Impacts*, 2014; 16:280–90. <https://doi.org/10.1039/C3EM00432E>.
- [233] Proctor C.R., Hammes F. Drinking water microbiology — from measurement to management. *Current Opinion in Biotechnology*, 2015; 33:87–94. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.12.014>.
- [234] Flemming H.-C., Wingender J. The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, 2010; 8:623–33. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>.
- [235] Liu G., Bakker G.L., Li S., et al. Pyrosequencing Reveals Bacterial Communities in Unchlorinated Drinking Water Distribution System: An Integral Study of Bulk Water, Suspended Solids, Loose Deposits, and Pipe Wall Biofilm. *Environmental Science & Technology*, 2014; 48:5467–76. <https://doi.org/10.1021/es5009467>.
- [236] Peng C.-Y., Korshin G. V. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research*, 2011; 45:5553–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.017>.
- [237] Peng C.-Y., Korshin G. V., Valentine R.L., et al. Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research*, 2010; 44:4570–80. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.043>.
- [238] Vaerewijck M.J.M., Huys G., Palomino J.C., et al. Mycobacteria in drinking water distribution systems: ecology and significance for human health. *FEMS Microbiology Reviews*, 2005; 29:911–34. <https://doi.org/10.1016/j.femsre.2005.02.001>.
- [239] Magnucka M., Świetlik J., Lembic A., et al. Occurrence and identification of microplastics retained in corrosion deposits of drinking water transmission pipes. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, 2024; 3. <https://doi.org/10.20517/wecn.2024.21>.
- [240] Lami R., Urios L., Molmeret M., et al. Quorum sensing in biofilms: a key mechanism to target in ecotoxicological studies. *Critical Reviews in Microbiology*, 2023; 49:786–804. <https://doi.org/10.1080/1040841X.2022.2142089>.
- [241] Shrout J.D., Nerenberg R. Monitoring Bacterial Twitter: Does Quorum Sensing Determine the Behavior of Water and Wastewater Treatment Biofilms? *Environmental Science & Technology*, 2012; 46:1995–2005. <https://doi.org/10.1021/es203933h>.
- [242] Kalweit C., Stottmeister E., Rapp T. Contaminants migrating from crossed-linked polyethylene pipes and their effect on drinking water odour. *Water Research*, 2019; 161:341–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.001>.
- [243] Goraj W., Pytlak A., Kowalska B., et al. Influence of pipe material on biofilm microbial communities found in drinking water supply system. *Environmental Research*, 2021; 196:110433. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110433>.
- [244] Dong F., Li C., Lin Q., et al. Effect of pipe materials on disinfection by-products and bacterial communities during sulfamethazine chlorination in a pilot-scale water distribution system. *Environmental Chemistry Letters*, 2019; 17:1039–44. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00823-3>.
- [245] Papciak D., Domoń A., Zdeb M., et al. Mechanism of Biofilm Formation on Installation Materials and Its Impact on the Quality of Tap Water. *Water*, 2022; 14:2401. <https://doi.org/10.3390/w14152401>.

- [246] Zhao Z., Zhang Y., Wang L., et al. Effect of Particle Concentration and Pipe Materials on the Formation of Biofilms in Drinking Water Distribution Systems. *Water*, 2022; 14:224. <https://doi.org/10.3390/w14020224>.
- [247] Yang X., Zhou Y., Xia R., et al. Microplastics and chemical leachates from plastic pipes are associated with increased virulence and antimicrobial resistance potential of drinking water microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, 2024; 463:132900. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132900>.
- [248] Siponen S., Ikonen J., Gomez-Alvarez V., et al. Effect of pipe material and disinfectant on active bacterial communities in drinking water and biofilms. *Journal of Applied Microbiology*, 2025; 136. <https://doi.org/10.1093/jambio/lxaf004>.
- [249] Inkinen J., Kaunisto T., Pursiainen A., et al. Drinking water quality and formation of biofilms in an office building during its first year of operation, a full scale study. *Water Research*, 2014; 49:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.013>.
- [250] Lee Y. An Evaluation of Microbial and Chemical Contamination Sources Related to the Deterioration of Tap Water Quality in the Household Water Supply System. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2013; 10:4143–60. <https://doi.org/10.3390/ijerph10094143>.
- [251] Skovhus T.L., Søbørg D.A., Braga F.S., et al. Effects of early biofilm formation on water quality during commissioning of new polyethylene pipes. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022; 8:1992–2005. <https://doi.org/10.1039/D2EW00200K>.
- [252] Duong T.H., Park J.W., Noh J.H., et al. Characterization and assessment of organic carbon migration and biomass formation potential of polymeric pipes using modified BioMig. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021; 9:105958. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105958>.
- [253] van der Kooij D., Bakker G.L., Italiaander R., et al. Biofilm Composition and Threshold Concentration for Growth of *Legionella pneumophila* on Surfaces Exposed to Flowing Warm Tap Water without Disinfectant. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017; 83. <https://doi.org/10.1128/AEM.02737-16>.
- [254] Zhu Z., Wu C., Zhong D., et al. Effects of Pipe Materials on Chlorine-resistant Biofilm Formation Under Long-term High Chlorine Level. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2014; 173:1564–78. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-0935-x>.
- [255] Jones D.L., Baxter B.K. DNA Repair and Photoprotection: Mechanisms of Overcoming Environmental Ultraviolet Radiation Exposure in Halophilic Archaea. *Frontiers in Microbiology*, 2017; 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01882>.
- [256] Schwartz T., Hoffmann S., Obst U. Formation of natural biofilms during chlorine dioxide and u.v. disinfection in a public drinking water distribution system. *Journal of Applied Microbiology*, 2003; 95:591–601. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2003.02019.x>.
- [257] Amparán M.A.A., Palacios A., Flores G.M., et al. Review and future outlook for the removal of microplastics by physical, biological and chemical methods in water bodies and wastewaters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2025; 197:429. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13883-0>.
- [258] Cai Z., Li M., Zhu Z., et al. Biological Degradation of Plastics and Microplastics: A Recent Perspective on Associated Mechanisms and Influencing Factors. *Microorganisms*, 2023; 11:1661. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11071661>.

- [259] Orlov V. Computer Simulation of Optimal Thickness of Polyurea Coating Using for Trenchless Renovation of Potable Water Pipes. *Procedia Engineering*, 2016; 165:1168–75. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.835>.
- [260] Zhang X., Wang J., Guo W., et al. A bilinear constitutive response for polyureas as a function of temperature, strain rate and pressure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017; 134. <https://doi.org/10.1002/app.45256>.
- [261] Vulcan M.A., Damian C., Stanescu P.O., et al. Polymeric Composites Based on Polyurea Matrix Reinforced with Carbon Nanotubes. *Materiale Plastice*, 2017; 54:41–4. <https://doi.org/10.37358/MP.17.1.4781>.
- [262] Shojaei B., Najafi M., Yazdanbakhsh A., et al. A review on the applications of polyurea in the construction industry. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021; 32:2797–812. <https://doi.org/10.1002/pat.5277>.
- [263] Kulkarni T., Kanchwala M., Najafi M., et al. Testing and Evaluation of a New Potable Water Pipe Renewal Product. Pipelines 2010, Reston, VA: American Society of Civil Engineers; 2010, p. 1300–10. [https://doi.org/10.1061/41138\(386\)126](https://doi.org/10.1061/41138(386)126).
- [264] 3MTM Scotchkote™. Pipe Renewal Liner 2400. *Data Sheet and Application Guide*, 3M, 2015 Information on [Http://Multimedia3mCom/Mws/Media/8238190/3m-Scotchkote-Piperenewal-Liner-2400Pdf?Fn=PipeRenewalLiner2400Pdf](http://Multimedia3mCom/Mws/Media/8238190/3m-Scotchkote-Piperenewal-Liner-2400Pdf?Fn=PipeRenewalLiner2400Pdf), 2015.
- [265] 3MTM Scotchkote™. Rapid Setting Polymeric Liner 169HB. *Data Sheet and Application Guide*, 3M, 2013 Information on [Https://Multimedia3mCom/Mws/Media/7042010/3m-Scotchkote-Rapid-Setting-Polymeric-Lining-169lv-DatasheetPdf](https://Multimedia3mCom/Mws/Media/7042010/3m-Scotchkote-Rapid-Setting-Polymeric-Lining-169lv-DatasheetPdf), 2013.
- [266] Song J.-H., Lee E.-T., Eun H.-C. A Study on the Strengthening Performance of Concrete Beam by Fiber-Reinforced Polyurea (FRPU) Reinforcement. *Advances in Civil Engineering*, 2020; 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/6967845>.
- [267] Maj M., Ubysz A. The reasons for the loss of polyurea coatings adhesion to the concrete substrate in chemically aggressive water tanks. *Engineering Failure Analysis*, 2022; 142:106774. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106774>.
- [268] M.K. S., A.V.S. S.P., Munusamy R. A numerical modelling framework for simulating rate-dependent delamination along polyurea/steel interfaces under Mode-I loading conditions. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2024; 128:103530. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103530>.
- [269] Li Y., Luo B., Guet C., et al. Preparation and Formula Analysis of Anti-Biofouling Titania–Polyurea Spray Coating with Nano/Micro-Structure. *Coatings*, 2019; 9:560. <https://doi.org/10.3390/coatings9090560>.
- [270] Luo J., Wang T., Sim C., et al. Mini-Review of Self-Healing Mechanism and Formulation Optimization of Polyurea Coating. *Polymers*, 2022; 14:2808. <https://doi.org/10.3390/polym14142808>.
- [271] Gao J., Zhang K., Li H., et al. Eco-friendly intrinsic self-healing superhydrophobic polyurea/TiO₂ composite coatings for underwater drag reduction and antifouling. *Progress in Organic Coatings*, 2023; 183:107769. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107769>.
- [272] Chacon H., Cano H., Fernández J.H., et al. Effect of Addition of Polyurea as an Aggregate in Mortars: Analysis of Microstructure and Strength. *Polymers*, 2022; 14:1753. <https://doi.org/10.3390/polym14091753>.

- [273] Liang M., Zhou M., Qi Z., et al. Failure mode and blast resistance of polyurea coated metallic cylinders under internal multi-field coupled loading. *Thin-Walled Structures*, 2023; 184:110522. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2022.110522>.
- [274] Mohotti D., Raman S.N., Fernando P.L.N., et al. Applications of polyurea coatings in blast and ballistic damage reduction. *Polyurea*, Elsevier; 2023, p. 323–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99450-7.00013-7>.
- [275] Grujicic M., Bell W.C., Pandurangan B., et al. Blast-wave impact-mitigation capability of polyurea when used as helmet suspension-pad material. *Materials & Design*, 2010; 31:4050–65. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.05.002>.
- [276] Iqbal N., Tripathi M., Parthasarathy S., et al. Tuning the properties of segmented polyurea by regulating soft-segment length. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018; 135. <https://doi.org/10.1002/app.46284>.
- [277] Howarth G. Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2003; 86:111–8. <https://doi.org/10.1007/BF02699621>.
- [278] Awad W.H., Wilkie C.A. Investigation of the thermal degradation of polyurea: The effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite. *Polymer*, 2010; 51:2277–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.033>.
- [279] Toader G., Diacon A., Axinte S.M., et al. State-of-the-Art Polyurea Coatings: Synthesis Aspects, Structure–Properties Relationship, and Nanocomposites for Ballistic Protection Applications. *Polymers*, 2024; 16:454. <https://doi.org/10.3390/polym16040454>.
- [280] Pangon A., Dillon G.P., Runt J. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers. *Polymer*, 2014; 55:1837–44. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.009>.
- [281] Wu G., Fang Z., Qin X., et al. Preparation and Properties of Impact Resistant Polyurea Coating for Fluorochemical Pipeline. *Processes*, 2022; 10:193. <https://doi.org/10.3390/pr10020193>.
- [282] Barczewski M., Biedrzycka K., Mysiukiewicz O., et al. Milled basalt fibers as reinforcement for polyurea composite spray coatings with improved thermomechanical stability and mechanical performance. *Polimery*, 2020; 65:184–95. <https://doi.org/10.14314/polimery.2020.3.3>.
- [283] Barczewski M., Aniśko J., Piasecki A., et al. The accelerated aging impact on polyurea spray-coated composites filled with basalt fibers, basalt powder, and halloysite nanoclay. *Composites Part B: Engineering*, 2021; 225:109286. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109286>.
- [284] Barczewski M., Biedrzycka K., Szostak M., et al. Spray-formed polyurea composites filled with basalt powder as inorganic waste filler. *Plastics, Rubber and Composites*, 2021; 50:276–84. <https://doi.org/10.1080/14658011.2021.1880535>.
- [285] Peng C., Ren J., Wang Y. Degradation Behavior and Lifetime Prediction of Polyurea Anti-Seepage Coating for Concrete Lining in Water Conveyance Tunnels. *Materials*, 2024; 17:1782. <https://doi.org/10.3390/ma17081782>.
- [286] Li B., Zhang Z., Wang X., et al. Investigation on the Debonding Failure Model of Anchored Polyurea Coating under a High-Velocity Water Flow and Its Application. *Sustainability*, 2019; 11:1261. <https://doi.org/10.3390/su11051261>.

- [287] Chenwi I.N., Ramotowski T., LeBlanc J., et al. Effects of prolonged saline water exposure on the peel strength of polyurea/monel 400 interface. *The Journal of Adhesion*, 2022; 98:1377–93. <https://doi.org/10.1080/00218464.2021.1900829>.
- [288] Mayer-Trzaskowska P., Robakowska M., Gierz Ł., et al. Observation of the Effect of Aging on the Structural Changes of Polyurethane/Polyurea Coatings. *Polymers*, 2023; 16:23. <https://doi.org/10.3390/polym16010023>.
- [289] Marlin P., Chahine G.L. Erosion and heating of polyurea under cavitating jets. *Wear*, 2018; 414–415:262–74. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.08.019>.
- [290] Won-In K., Dararutana P. Morphology, Thermal Degradation and Dynamic Mechanical Properties of Polyurea used as Explosive-Proof Elastomer. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020; 894:012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/894/1/012010>.
- [291] Awad W.H., Wilkie C.A. Investigation of the thermal degradation of polyurea: The effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite. *Polymer*, 2010; 51:2277–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.033>.
- [292] Yılğör E., Yılğör İ., Yurtsever E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer*, 2002; 43:6551–9. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00567-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00567-0).
- [293] Che K., Lyu P., Wan F., et al. Investigations on Aging Behavior and Mechanism of Polyurea Coating in Marine Atmosphere. *Materials*, 2019; 12:3636. <https://doi.org/10.3390/ma12213636>.
- [294] Wang H., Feng P., Lv Y., et al. A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance. *Progress in Organic Coatings*, 2020; 149:105892. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105892>.
- [295] Pal G. Physical, Mechanical and Chemical Aging of Polyurea Nanocomposites. Electronic Theses and Dissertations. 2013.
- [296] Alizadeh V., Morris J., Amirkhizi A. V. Cavitation Erosion of Polyurea Composite Coatings. American Society for Composites 2019, Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc.; 2019. <https://doi.org/10.12783/asc34/31337>.
- [297] Huang C., He X., Zhang J. Cavitation pit evolution process of epoxy and polyurea coatings on mortar substrates. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2024; 104:106813. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106813>.
- [298] Huang F., Wei Q., Wang X., et al. Dynamic contact angles and morphology of PP fibres treated with plasma. *Polymer Testing*, 2006; 25:22–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.09.017>.
- [299] Sendijarevic V., Sendijarevic A., Sendijarevic I., et al. Hydrolytic Stability of Toluene Diisocyanate and Polymeric Methylenediphenyl Diisocyanate Based Polyureas under Environmental Conditions. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38:1066–72. <https://doi.org/10.1021/es035072f>.
- [300] Song J., Liang S., Wang Y., et al. Physical ageing of polyurea elastomers upon water absorption: Molecular dynamics and microphase structures. *Polymer Degradation and Stability*, 2024; 221:110690. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110690>.

- [301] Umemura K., Takahashi A., Kawai S. Durability of isocyanate resin adhesives for wood IV: degradation under constant steam heating. *Journal of Wood Science*, 2002; 48:387–93. <https://doi.org/10.1007/BF00770698>.
- [302] Donaldson B.M., Whelton A.J. Impact of Stormwater Pipe Lining Materials on Water Quality. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2013; 2362:49–56. <https://doi.org/10.3141/2362-07>.
- [303] Tosin M., Degli-Innocenti F., Bastioli C. Detection of a Toxic Product Released by a Polyurethane-Containing Film Using a Composting Test Method Based on a Mineral Bed. *Journal of Polymers and the Environment*, 1998; 6:79–90. <https://doi.org/10.1023/A:1022854105320>.
- [304] van der Kooij D., Vrouwenvelder J.S., Veenendaal H.R. Elucidation and control of biofilm formation processes in water treatment and distribution using the unified biofilm approach. *Water Science and Technology*, 2003; 47:83–90. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0287>.
- [305] van der Kooij D. Microbial Growth in Drinking-Water Supplies: Problems, Causes, Control and Research Needs. *Water Intelligence Online*, 2013; 12. <https://doi.org/10.2166/9781780400419>.
- [306] Bucheli-Witschel M., Kötzsch S., Darr S., et al. A new method to assess the influence of migration from polymeric materials on the biostability of drinking water. *Water Research*, 2012; 46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.008>.
- [307] Lasocka-Gomuła I. Ograniczenie zmian jakości wody w rozproszonym systemie dystrybucyjnym miasta Poznania. Rozprawa Doktorska. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2023.
- [308] Kalweit C., Berger S., Kämpfe A., et al. Quantification and stability assessment of 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione leaching from cross-linked polyethylene pipes using gas and liquid chromatography. *Water Research*, 2023; 243:120306. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120306>.
- [309] Singh G., Gollapalli R., Blinder A., et al. Identification of leachable impurities in an ophthalmic drug product originating from a polymer additive Irganox 1010 using mass spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018; 152:197–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.053>.
- [310] Tian R., Li K., Lin Y., et al. Characterization Techniques of Polymer Aging: From Beginning to End. *Chemical Reviews*, 2023; 123:3007–88. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00750>.
- [311] Almond J., Sugumaar P., Wenzel M.N., et al. Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy. *E-Polymers*, 2020; 20:369–81. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0041>.
- [312] Gniadek M., Dąbrowska A. The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: The potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 2019; 148:210–6. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.067>.
- [313] Wang Z.-M., Wagner J., Ghosal S., et al. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of The Total Environment*, 2017; 603–604:616–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.047>.

- [314] Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980; 33:566–75. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
- [315] Lithner D., Larsson Å., Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of The Total Environment*, 2011; 409:3309–24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>.
- [316] Pan Z., Liu Q., Jiang R., et al. Microplastic pollution and ecological risk assessment in an estuarine environment: The Dongshan Bay of China. *Chemosphere*, 2021; 262:127876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127876>.
- [317] Yan Y., Zhu F., Zhu C., et al. Dibutyl phthalate release from polyvinyl chloride microplastics: Influence of plastic properties and environmental factors. *Water Research*, 2021; 204:117597. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117597>.
- [318] He H., Li F., Liu K., et al. The disinfectant residues promote the leaching of water contaminants from plastic pipe particles. *Environmental Pollution*, 2023; 327:121577. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121577>.
- [319] Liu G., Zhu Z., Yang Y., et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution*, 2019; 246:26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>.
- [320] Liu H., Zhao M., Jiang F. Aging of PVC pipes induces release of microplastics: Insight into the role of the hydrophilicity of pipe inner surface. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025; 200:107409. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107409>.
- [321] K  ppler A., Fischer M., Scholz-Böttcher B.M., et al. Comparison of μ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018; 410:5313–27. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1185-5>.
- [322] Kerr T.J., Duncan K.L., Myers L. Application of vibrational spectroscopy techniques for material identification from fire debris. *Vibrational Spectroscopy*, 2013; 68:225–35. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.08.006>.
- [323] Maria R., Rode K., Schuster T., et al. Ageing study of different types of long-term pressure tested PE pipes by IR-microscopy. *Polymer*, 2015; 61:131–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.062>.
- [324] Uematsu H., Doi M., Yorikane S., et al. Enhancement of Interfacial Adhesion Via an Electrostatic Interaction between Polyvinyl Chloride and Carbon Fiber Via Degradation of Polyvinyl Chloride 2023. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4325715>.
- [325] Beltrán M., Marcilla A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied To The Study Of PVC Decomposition. *European Polymer Journal*, 1997; 33:1135–42. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00001-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00001-3).
- [326] Fernández-González V., Andrade-Garda J.M., López-Mah  a P., et al. Impact of weathering on the chemical identification of microplastics from usual packaging polymers in the marine environment. *Analytica Chimica Acta*, 2021; 1142:179–88. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.002>.
- [327] Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M., et al. Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 2013; 98:1369–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020>.

- [328] Solovyeva E. V., Lu H., Khripoun G.A., et al. In situ ATR-FTIR spectroscopic imaging of PVC, plasticizer and water in solvent-polymeric ion-selective membrane containing Cd²⁺-selective neutral ionophore. *Journal of Membrane Science*, 2021; 619:118798. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118798>.
- [329] Tang C.-C., Chen H.-I., Brimblecombe P., et al. Textural, surface and chemical properties of polyvinyl chloride particles degraded in a simulated environment. *Marine Pollution Bulletin*, 2018; 133:392–401. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.062>.
- [330] Han S., Yang R., Li C., et al. The Wettability and Numerical Model of Different Silicon Microstructural Surfaces. *Applied Sciences*, 2019; 9:566. <https://doi.org/10.3390/app9030566>.
- [331] Xiao X., Zeng Z., Xiao S. Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly (vinylidene chloride). *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 151:118–24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.067>.
- [332] Ludwig V., Da Costa Ludwig Z.M., Rodrigues M.M., et al. Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. *Vibrational Spectroscopy*, 2018; 98:134–8. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.08.004>.
- [333] Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., et al. An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 1993; 42:323–33. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90228-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90228-B).
- [334] Syranidou E., Karkanorachaki K., Barouta D., et al. Relationship between the Carbonyl Index (CI) and Fragmentation of Polyolefin Plastics during Aging. *Environmental Science & Technology*, 2023; 57:8130–8. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01430>.
- [335] Lancioni N., Parlapiano M., Sgroi M., et al. Polyethylene pipes exposed to chlorine dioxide in drinking water supply system: A critical review of degradation mechanisms and accelerated aging methods. *Water Research*, 2023; 238:120030. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120030>.
- [336] Pajonk G. “Corrosion” on multi-layer composite pipes - the case of damage. *Practical Metallography*, 2023; 60. <https://doi.org/10.1515/pm-2023-0063>.
- [337] Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition. 2004.
- [338] Böke J.S., Popp J., Krafft C. Optical photothermal infrared spectroscopy with simultaneously acquired Raman spectroscopy for two-dimensional microplastic identification. *Scientific Reports*, 2022; 12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23318-2>.
- [339] Zafar R., Park S.Y., Kim C.G. Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process. *Environmental Engineering Research*, 2021; 26. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.412>.
- [340] Zhang X., Lin T., Wang X. Investigation of microplastics release behavior from ozone-exposed plastic pipe materials. *Environmental Pollution*, 2022; 296. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118758>.
- [341] Flemming H.C., Percival S.L., Walker J.T. Contamination potential of biofilms in water distribution systems. *Water Sci Technol Water Supply*, vol. 2, 2002. <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0032>.

- [342] Chen G., Yang Y., Zhou C., et al. Thermal-oxidative aging performance and life prediction of polyethylene pipe under cyclic and constant internal pressure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019; 136. <https://doi.org/10.1002/app.47766>.
- [343] Abaroa-Pérez B., Ortiz-Montosa S., Hernández-Brito J.J., et al. Yellowing, Weathering and Degradation of Marine Pellets and Their Influence on the Adsorption of Chemical Pollutants. *Polymers*, 2022; 14. <https://doi.org/10.3390/polym14071305>.
- [344] Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd ed By George Socrates (The University of West London, Middlesex, U.K.). J. Wiley and Sons: Chichester. 2001. xviii + 348 pp. \$185.00. ISBN: 0-471-85298-8. *Journal of the American Chemical Society*, 2002; 124. <https://doi.org/10.1021/ja0153520>.
- [345] Coleman M.M., Sobkowiak M., Pehlert G.J., et al. Infrared temperature studies of a simple polyurea. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997; 198. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980110>.
- [346] Hao Y., Zhu G. The Latest Advances in Mechanically Robust Self-Healing Polyurea Based on Dynamic Chemistry. *Advanced Science*, 2025; 12. <https://doi.org/10.1002/advs.202414788>.
- [347] Zhou Q., Cao L., Li Q., et al. Investigation of the curing process of spray polyurea elastomer by FTIR, DSC, and DMA. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012; 125. <https://doi.org/10.1002/app.36674>.
- [348] Świetlik J. Konceptcje usuwania nadmiernej ilości naturalnej materii organicznej z wody wodociągowej dla miasta Poznania. Rozprawa Doktorska. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2002.
- [349] Bergsman D.S., Closser R.G., Tassone C.J., et al. Effect of Backbone Chemistry on the Structure of Polyurea Films Deposited by Molecular Layer Deposition. *Chemistry of Materials*, 2017; 29. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04530>.
- [350] Sánchez-Ferrer A., Rogez D., Martinoty P. Synthesis and characterization of new polyurea elastomers by Sol/Gel chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010; 211. <https://doi.org/10.1002/macp.201000117>.
- [351] Groza A., Surmeian A. Characterization of the oxides present in a polydimethylsiloxane layer obtained by polymerisation of its liquid precursor in corona discharge. *Journal of Nanomaterials*, 2015; 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/204296>.
- [352] Zewde B., Pitliya P., Raghavan D. The role of surface modified TiO₂ nanoparticles on the mechanical and thermal properties of CTBN toughened epoxy nanocomposite. *Journal of Materials Science*, 2016; 51. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0179-y>.
- [353] Cerrato J.M., Reyes L.P., Alvarado C.N., et al. Effect of PVC and iron materials on Mn(II) deposition in drinking water distribution systems. *Water Research*, 2006; 40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.035>.
- [354] Mehdar Y.T.H. Evaluating lead leaching from uPVC pipes into drinking water: Characterization with SEM-EDX and ICP-OES. *Results in Chemistry*, 2025; 13:101976. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101976>.
- [355] Naim A.F.A., Alfannakh H., Arafat S., et al. Characterization of PVC/MWCNTs Nanocomposite: Solvent Blend. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2020; 27. <https://doi.org/10.1515/secm-2020-0003>.

- [356] Prokhorov K.A., Aleksandrova D.A., Sagitova E.A., et al. Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure. *J Phys Conf Ser*, vol. 691, 2016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/691/1/012001>.
- [357] Chakraborty I., Banik S., Biswas R., et al. Raman spectroscopy for microplastic detection in water sources: a systematic review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023; 20. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04505-0>.
- [358] Nava V., Frezzotti M.L., Leoni B. Raman Spectroscopy for the Analysis of Microplastics in Aquatic Systems. *Applied Spectroscopy*, 2021; 75. <https://doi.org/10.1177/00037028211043119>.
- [359] Černohorský P., Pisarenko T., Papež N., et al. Structure tuning and electrical properties of mixed pvdf and nylon nanofibers. *Materials*, 2021; 14. <https://doi.org/10.3390/ma14206096>.
- [360] Adar F. Raman Analysis of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers – Using 2D-COS for Identifying Structural Changes. *Spectroscopy*, 2019; 34.
- [361] Thomas K.J., Sheeba M., Nampoori V.P.N., et al. Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2008; 10. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/10/5/055303>.
- [362] Dybal J., Schmidt P., Baldrian J., et al. Ordered structures in polycarbonate studied by infrared and raman spectroscopy, wide-angle X-ray scattering, and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 1998; 31. <https://doi.org/10.1021/ma9807623>.
- [363] Rahman Md.S., Lyakhov K., Yang J.-K., et al. Friction and Structural Responses of Ion Implanted Polyoxymethylene Copolymer (POM-C). *Rajshahi University Journal of Science and Engineering*, 2016; 44. <https://doi.org/10.3329/rujse.v44i0.30385>.
- [364] Elashmawi I.S., Gaabour L.H. Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes. *Results in Physics*, 2015; 5. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.04.005>.
- [365] Azari A., Ronsmans S., Vanoirbeek J.A.J., et al. Challenges in Raman spectroscopy of (micro)Plastics: The interfering role of colourants. *Environmental Pollution*, 2024; 363:125250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125250>.
- [366] Araujo C.F., Nolasco M.M., Ribeiro A.M.P., et al. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Research*, 2018; 142. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.060>.
- [367] Pan Y., Gao S.H., Ge C., et al. Removing microplastics from aquatic environments: A critical review. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2023; 13. <https://doi.org/10.1016/j.es.2022.100222>.
- [368] Janik J., Pilawka R., Gorący K., et al. Właściwości mieszanin poli(terenalanu trimetylenu) i polietyleno o niskiej gęstości. *Przemysł Chemiczny*, 2013; 92:1984–6.
- [369] Chen X., Lian X. ying, Wang Y., et al. Impacts of hydraulic conditions on microplastics biofilm development, shear stresses distribution, and microbial community structures in drinking water distribution pipes. *Journal of Environmental Management*, 2023; 325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116510>.
- [370] Xu P., Peng G., Su L., et al. Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2018; 133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.020>.

- [371] Kabir A.H.M.E., Sekine M., Imai T., et al. Assessing small-scale freshwater microplastics pollution, land-use, source-to-sink conduits, and pollution risks: Perspectives from Japanese rivers polluted with microplastics. *Science of the Total Environment*, 2021; 768. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144655>.
- [372] Haribowo R., Putra R.A.W., Shiddik M.J., et al. Assessment of the water quality pollution index and ecological risk of microplastic pollution along the Tambakoso River in Surabaya, Indonesia. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2024; 267:104457. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2024.104457>.
- [373] Fauser P., Vorkamp K., Strand J. Residual additives in marine microplastics and their risk assessment – A critical review. *Marine Pollution Bulletin*, 2022; 177. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113467>.
- [374] Groh K.J., Backhaus T., Carney-Almroth B., et al. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. *Science of the Total Environment*, 2019; 651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.015>.
- [375] Faust D.R., Wooten K.J., Smith P.N. Transfer of phthalates from c-polyvinyl chloride and cross-linked polyethylene pipe (PEX-b) into drinking water. *Water Supply*, 2017; 17:588–96. <https://doi.org/10.2166/ws.2016.164>.
- [376] Henkel C., Hüffer T., Hofmann T. Polyvinyl Chloride Microplastics Leach Phthalates into the Aquatic Environment over Decades. *Environmental Science and Technology*, 2022; 56. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05108>.
- [377] Szczepaniak P. Plastyfikatory polimerowe o właściwościach powierzchniowo czynnych jako składniki biodegradowalnych materiałów polimerowych. *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 2023; 1. <https://doi.org/10.15199/62.2023.1.11>.
- [378] Dong K., Che R., Li W., et al. Influence of synergistic plasticization of epoxy 1,6-hexanediol oleate and DOA on the properties of PVC films. *Polymer Bulletin*, 2025. <https://doi.org/10.1007/s00289-025-05787-3>.
- [379] Stefan D.S., Bosomoiu M., Teodorescu G. The Behavior of Polymeric Pipes in Drinking Water Distribution System—Comparison with Other Pipe Materials. *Polymers*, 2023; 15. <https://doi.org/10.3390/polym15193872>.
- [380] Lasocka-Gomuła I., Świetlik J. Impact of the modernized technology on the quality of water supplied to the extended distribution system of the city of Poznań. *Applied Water Science*, 2022; 12. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01658-8>.
- [381] Remezov A., Knaup B., Wermann S., et al. Factors influencing migration of NIAS: Model experiments with 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione (Arvin 8). *Food Packaging and Shelf Life*, 2025; 48:101453. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2025.101453>.
- [382] UE Parlament. Commission Implementing Decision (EU) 2024/367 of 23 January 2024 laying down rules for the application of Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by establishing the European positive lists of starting substances, compositions and constituents authorised for use in the manufacture of materials or products that come into contact with water intended for human consumption (C/2024/237). [Http://DataEuropaEu/Eli/Dec_impl/2024/367/Oj](http://DataEuropaEu/Eli/Dec_impl/2024/367/Oj), 2024.
- [383] Rodil R., Quintana J.B., Cela R. Oxidation of synthetic phenolic antioxidants during water chlorination. *Journal of Hazardous Materials*, 2012; 199–200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.058>.

- [384] Świetlik J., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J. The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Research*, 2009; 43. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.021>.
- [385] Kurup R., Persaud R., Caesar J., et al. Microbiological and physiochemical analysis of drinking water in Georgetown, Guyana. *Nature and Science*, 2010; 8.
- [386] Silva Dias B.H., Jung S.H., de Castro Oliveira J.V., et al. C4 bacterial volatiles improve plant health. *Pathogens*, 2021; 10. <https://doi.org/10.3390/pathogens10060682>.
- [387] van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012; 88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>.
- [388] Qadeer A., Anis M., Warner G.R., et al. Global environmental and toxicological data of emerging plasticizers: current knowledge, regrettable substitution dilemma, green solution and future perspectives. *Green Chemistry*, 2024; 26:5635–83. <https://doi.org/10.1039/D3GC03428C>.
- [389] Romanov S. V., Panov Y.T., Botvinova O.A. The Influence of the Amount of Rigid Blocks on the Physical and Mechanical Properties of Sealants and Coatings on the Basis of Polyurea. *Polymer Science - Series D*, 2019; 12. <https://doi.org/10.1134/S1995421219020205>.
- [390] Park J.W., Duong T.H., Noh J.H., et al. Occurrences and changes in bacterial growth-promoting nutrients in drinking water from source to tap: A review. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2021; 7. <https://doi.org/10.1039/d1ew00514f>.
- [391] Gulati P., Ghosh M. Biofilm forming ability of *Sphingomonas paucimobilis* isolated from community drinking water systems on plumbing materials used in water distribution. *Journal of Water and Health*, 2017; 15. <https://doi.org/10.2166/wh.2017.294>.
- [392] Garrison C.E., Price K.A., Field E.K. Environmental Evidence for and Genomic Insight into the Preference of Iron-Oxidizing Bacteria for More-Corrosion-Resistant Stainless Steel at Higher Salinities. *Applied and Environmental Microbiology*, 2019; 85. <https://doi.org/10.1128/AEM.00483-19>.
- [393] Kociolek J.P., Theriot E.C., Williams D.M., et al. Centric and Araphid Diatoms. *Freshwater Algae of North America: Ecology and Classification*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385876-4.00015-3>.
- [394] Afonso T.B., Simões L.C., Lima N. Occurrence of filamentous fungi in drinking water: their role on fungal-bacterial biofilm formation. *Research in Microbiology*, 2021; 172. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2020.11.002>.
- [395] Pathak V.M., Navneet. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresources and Bioprocessing*, 2017; 4. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0145-9>.
- [396] Carmen S. Microbial capability for the degradation of chemical additives present in petroleum-based plastic products: A review on current status and perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 2021; 402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123534>.
- [397] Sivan A., Szanto M., Pavlov V. Biofilm development of the polyethylene-degrading bacterium *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006; 72. <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0259-4>.
- [398] Sgier L., Freimann R., Zupanic A., et al. Flow cytometry combined with viSNE for the analysis of microbial biofilms and detection of microplastics. *Nature Communications*, 2016; 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms11587>.

- [399] Olszewska M.A., Kocot A.M., Łaniewska-Trokenheim Ł. Analiza cytometryczna w mikrobiologicznych badaniach żywności. *Medycyna Weterynaryjna*, 2016; 72.
- [400] Li C., Campos L.C., Busquets R. A novel high-throughput analytical method to quantify microplastics in water by flow cytometry. *Green Analytical Chemistry*, 2023; 5. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100057>.
- [401] Bianco A., Carena L., Peitsaro N., et al. Rapid detection of nanoplastics and small microplastics by Nile-Red staining and flow cytometry. *Environmental Chemistry Letters*, 2023; 21. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01545-3>.
- [402] Kaile N., Lindivat M., Elio J., et al. Preliminary Results From Detection of Microplastics in Liquid Samples Using Flow Cytometry. *Frontiers in Marine Science*, 2020; 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.552688>.
- [403] Tse Y.T., Lo H.S., Chan S.M.N., et al. Flow Cytometry as a Rapid Alternative to Quantify Small Microplastics in Environmental Water Samples. *Water (Switzerland)*, 2022; 14. <https://doi.org/10.3390/w14091436>.
- [404] Li J., Huang F., Zhang G., et al. Separation and flow cytometry analysis of microplastics and nanoplastics. *Frontiers in Chemistry*, 2023; 11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1201734>.

Spis rysunków

Rys. 1. Rozwój sieci wodociągowej w Polsce w latach 2003-2023 na podstawie danych GUS	28
Rys. 2. Przykład różnorodności morfologii cząstek mikroplastiku wraz z wymiarowaniem (zdjęcia własne)	44
Rys. 3. Mechanizm procesu utleniania rury polietylenowej [39]	55
Rys. 4. Warunki sprzyjające rozwojowi biofilmów oraz ich wpływ na jakość wody pitnej [39]	59
Rys. 5. Ciąg technologiczny dwustopniowego uzdatniania wody po infiltracji brzegowej (SUW1)	89
Rys. 6. Ciąg technologiczny jednostopniowego uzdatniania wody po sztucznej infiltracji (SUW2)	90
Rys. 7. Półtechniczny układ modelowy C (rury PE i rury PE z powłoką PMS) podzielony na dwa sektory (wody płynącej i stagnującej)	91
Rys. 8. Półtechniczny układ modelowy D (rury PE z powłoką PMN) podzielony na dwa sektory (wody płynącej i stagnującej)	92
Rys. 9. Przykładowy cytogram zarejestrowany dla osadów biologicznych z modelu przepływowego zlokalizowanego na SUW1 (model zasilany wodą po ozonowaniu)	102
Rys. 10. Zmiany morfologii powierzchni PVC w wyniku działania środków dezynfekcyjnych w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na ClO_2 (5 mg/L, 90 h), C) po ekspozycji na NaClO (25 mg/L, 24 h)	105
Rys. 11. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środka dezynfekcyjnego (ClO_2) w zależności od dawki	106
Rys. 12. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środka dezynfekcyjnego (ClO_2) w zależności od czasu kontaktu	107
Rys. 13. Zmiany w strukturze chemicznej PVC w wyniku działania środków dezynfekcyjnych (ClO_2 oraz Cl_2)	108
Rys. 14. Zmiany morfologii powierzchni PVC w wyniku działania wody o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na wodę o temp. 15 °C (6 tygodni), C) po ekspozycji na wodę o temp. 60 °C (6 tygodni)	109
Rys. 15. Zmiany morfologii powierzchni wycinków rzeczywistych rur PVC o różnych średnicach i czasie eksploatacji w sieci wodociągowej: A) d = 90 mm, 26 lat, B) d = 80 mm, 41 lat, C) d = 160 mm, 30 lat, D) d = 200mm, 36 lat	111
Rys. 16. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od wieku i średnicy wycinków rzeczywistych rur PVC	112
Rys. 17. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC w zależności od średnicy oraz czasu eksploatacji w sieci wodociągowej	113
Rys. 18. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC o małej średnicy różniących się czasem eksploatacji w sieci wodociągowej	114
Rys. 19. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PVC o średnim przekroju różniących się czasem eksploatacji w sieci wodociągowej	114
Rys. 20. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od średnicy i wieku wycinków rzeczywistych rur PVC	116

Rys. 21. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku działania środków dezynfekcyjnych w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na NaClO (90 mgCl ₂ /L, 96 h), C) po ekspozycji ClO ₂ (25mgClO ₂ /L, 48 h)	118
Rys. 22. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą chlor rozpuszczony w zależności od dawki i czasu kontaktu: A) 0,03-0,05 mgCl ₂ /L przez 18 miesięcy, B) 0,35 mgCl ₂ /L przez 12 miesięcy, C) 0,35 mgCl ₂ /L przez 15 miesięcy, D) 0,35 mgCl ₂ /L przez 21 miesięcy, D) 0,35 mgCl ₂ /L przez 33 miesiące	119
Rys. 23. Zmiany morfologii powierzchni PE w układzie modelowym w skali półtechnicznej w wyniku kontaktu z wodą zawierającą niską dawkę chloru rozpuszczonego (0,05 mgCl ₂ /L) w zależności od czasu kontaktu: A) nowy materiał, B) po 9 miesiącach, C) po 20 miesiącach, D) po 24 miesiącach.....	120
Rys. 24. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ClO ₂ w stężeniu 0,18-0,25 mgClO ₂ /L w zależności od czasu kontaktu: A) 18 miesięcy, B) 36 miesięcy	121
Rys. 25. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą 0,18-0,25 mgClO ₂ /L i 0,25-0,3 mgCl ₂ /L (tzw. multibariera dezynfekcyjna) w zależności od czasu kontaktu: A) 24 miesiące, B) i C) 30 miesięcy, D) 36 miesięcy	122
Rys. 26. Postępujący proces powstawania uszkodzeń powierzchni wycinków rur PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą pozostały środek dezynfekcyjny w zależności od czasu eksploatacji w sieci wodociągowej: A) 4 lata, B) 6 lat, C) 14 lat, D) 15 lat, E) 18 lat, F) 20 lat [195]	123
Rys. 27. Zmiany w strukturze chemicznej PE w wyniku kontaktu ze środkami dezynfekcyjnymi (ClO ₂ oraz Cl ₂) w zależności od dawki	124
Rys. 28. Zmiany intensywności pasm w zakresie 600 – 1500 cm ⁻¹ po kontakcie PE ze środkami dezynfekcyjnymi ClO ₂ oraz Cl ₂ (90 mg/L, 48 h) w warunkach laboratoryjnych	125
Rys. 29. Zmiany intensywności pasm w zakresie 500 – 600 cm ⁻¹ , świadczące o wbudowaniu się chloru w strukturę PE w wyniku kontaktu z wodą zawierającą rozpuszczony chlor gazowy (0,35 mgCl ₂ /L, 33 miesiące) oraz podchloryn sodu z tzw. multibariery dezynfekcyjnej (0,18-0,25 mgClO ₂ /L i 0,25-0,3 mgCl ₂ /L, 36 miesięcy).....	126
Rys. 30. Zmiany w strukturze chemicznej PE obserwowane w warunkach modelowych oraz rzeczywistych po kontakcie z wodą zawierającą różne stężenia środków dezynfekcyjnych w zależności od czasu kontaktu.....	127
Rys. 31. Zmiany morfologii powierzchni PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ozon oraz tlen rozpuszczony w zależności od czasu kontaktu oraz dawki: A) 1,2-1,5 mgO ₃ /L przez 9 miesięcy, B) 1,2-1,5 mgO ₃ /L przez 30 miesięcy, C) 8-9 mgO ₂ /L przez 30 miesięcy, D) 6-8 mgO ₂ /L przez 18 miesięcy.....	128
Rys. 32. Zmiany w strukturze chemicznej PE w warunkach modelowych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą ozon (O ₃) oraz tlen rozpuszczony (O ₂) w zależności od czasu kontaktu oraz dawki.	129
Rys. 33. Zmiany morfologii powierzchni PE w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) nowy materiał, B) po ekspozycji na wodę o temp. 15 °C przez 6 tygodni (zaznaczono komórki bakteryjne, brak dezynfekcji), C) po ekspozycji na wodę o temp. 30 °C przez 6 tygodni	130
Rys. 34. Zmiany w strukturze chemicznej PE w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze (15/30/60 °C) przez 6 tygodni	131
Rys. 35. Zmiany morfologii powierzchni wycinków rzeczywistych rur PE o różnym czasie eksploatacji w sieci wodociągowej: A) 3 lata, B) 4 lata, C) 13 lat, D) 18 lat	132

Rys. 36. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od wieku i średnicy wycinków rzeczywistych rur PE	133
Rys. 37. Zmiany w strukturze chemicznej wycinków rzeczywistych rur PE w zależności od średnicy oraz czasu eksploatacji w sieci wodociągowej.....	134
Rys. 38. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od średnicy wycinków rzeczywistych rur PE.....	135
Rys. 39. Różnice w wyglądzie powierzchni fragmentów nowych żywic polimocznikowych w skali makroskopowej: A) PMS i B) PMN	136
Rys. 40. Defekt powierzchniowy w postaci grudki powstały w wyniku błędu w procesie mieszania żywicy polimocznikowej PMN.....	137
Rys. 41. Różnice w strukturze chemicznej żywic polimocznikowych (PMS i PMN) przed ekspozycją na czynniki starzeniowe.....	138
Rys. 42. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w wyniku kontaktu z wodą zawierającą chlor rozpuszczony w warunkach laboratoryjnych w zależności od dawki oraz czasu kontaktu: A) nowy materiał PMS, B) PMS po ekspozycji na 5 mgCl ₂ /L (24 h), C) PMS po ekspozycji na 5 mgCl ₂ /L (96 h), D) nowy materiał PMN, E) PMN po ekspozycji na 25 mgCl ₂ /L (24 h), F) PMN po ekspozycji na 25 mgCl ₂ /L (48 h)	139
Rys. 43. Zmiany w strukturze chemicznej PMN i PMS z uwypatnieniem mikrofazowej separacji w wyniku działania środków dezynfekcyjnych (25 mgCl ₂ /L, 24 h) w warunkach laboratoryjnych	140
Rys. 44. Zmiany w strukturze chemicznej PMS i PMN w zakresie 3380 – 3440 cm ⁻¹ w zależności od czasu eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej (0,05 mgCl ₂ /L)	141
Rys. 45. Zmiany w strukturze chemicznej PMN w warunkach laboratoryjnych w wyniku kontaktu z wodą zawierającą 5 mgCl ₂ /L w zależności od czasu	141
Rys. 46. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze w warunkach laboratoryjnych: A) PMS po ekspozycji na 15 °C przez 7 dni, B) PMN po ekspozycji na 30 °C przez 6 tygodni.....	142
Rys. 47. Zmiany w strukturze chemicznej PMN w zakresie 1300 – 1700 cm ⁻¹ w wyniku kontaktu z wodą o różnej temperaturze (15/30/60 °C) przez 6 tygodni w warunkach laboratoryjnych...	143
Rys. 48. Zmiany morfologii powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej w zależności od czasu eksploatacji: A) nowy PMS, B) nowy PMN, C) PMS i D) PMN po 12 miesiącach eksploatacji, E) PMS i F) PMN po 24 miesiącach eksploatacji	144
Rys. 49. Włókno bazaltowe wyizolowane z wody po kontakcie z PMS: A) i C) identyfikacja pierwiastkowa, B) proces wysuwania się włókna bazaltowego z defektu na powierzchni PMS	145
Rys. 50. Zależność wartości kąta zwilżania (CA) od czasu eksploatacji żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej.....	146
Rys. 51. Zmiany w strukturze chemicznej żywic polimocznikowych (PMS i PMN) po 24 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej (0,05 mgCl ₂ /L)	147
Rys. 52. Zmiany indeksu karbonylowego (CI) w zależności od czasu eksploatacji żywic polimocznikowych (PMS i PMN) w warunkach modelowych w skali półtechnicznej	150
Rys. 53. Różnorodność morfologii cząstek mikroplastiku: A) zwinięta folia, B) forma kulista, C) włókno, D) cząstka o nieregularnym kształcie i postrzępionych krawędziach.....	151

Rys. 54. Powierzchnia PVC (d = 80 mm) po 41 latach eksploatacji w sieci wodociągowej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek	153
Rys. 55. Powierzchnia PVC (d = 200 mm) po 36 latach eksploatacji w sieci wodociągowej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek	153
Rys. 56. Powierzchnia PE (d = 180 mm) po 4 latach eksploatacji w sieci wodociągowej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek	154
Rys. 57. Powierzchnia PE (d = 225 mm) po 14 latach eksploatacji w sieci wodociągowej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek	154
Rys. 58. Włókna bazaltowe widoczne na powierzchni żywic polimocznikowych (PMS i PMN)...	155
Rys. 59. Powierzchnia PMS po 10 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranej cząstki....	156
Rys. 60. Powierzchnia PMS po 12 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranych cząstek	156
Rys. 61. Powierzchnia PMN po 6 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej: A) zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B) i C) analiza EDS wybranej cząstki....	156
Rys. 62. Przykłady cząstek MP zidentyfikowanych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana: A) PE, B) PVC.....	159
Rys. 63. Obrazy mikroskopowe (SEM) przykładowych cząstek MP wraz z ich wymiarowaniem i analizą EDS: A) PE, B) PVC	159
Rys. 64. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie zasilającej i opuszczającej modele badawcze PE, PMS, PMN.....	160
Rys. 65. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie zasilającej i opuszczającej model badawczy PE	161
Rys. 66. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie zasilającej i opuszczającej modele badawcze PMS i PMN.....	162
Rys. 67. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie uzdatnionej SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1	163
Rys. 68. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie uzdatnionej SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1...	164
Rys. 69. Porównanie ilości cząstek MP o różnych rozmiarach w wodzie uzdatnionej SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2	166
Rys. 70. Porównanie zawartości (%) poszczególnych tworzyw sztucznych (MP) w wodzie uzdatnionej SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2	167
Rys. 71. Zmiany stężenia jonów metali migrujących do wody z powierzchni PVC w zależności od czasu kontaktu.....	175
Rys. 72. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PE (eksploatacja >12 miesięcy) z zapachem wody wodociągowej.....	180
Rys. 73. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PMS (eksploatacja >12 miesięcy) z zapachem wody wodociągowej.....	186
Rys. 74. Porównanie profili zapachowych wód stagnujących i płynących w kontakcie z PMN (eksploatacja >24 miesiące) z zapachem wody wodociągowej	186

Rys. 75. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię wycinków rzeczywistych rur PVC: A) bakterie utleniające żelazo [392], B) i C) okrzemki [393], D) grzyby [394]	189
Rys. 76. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię wycinków rzeczywistych rur PE: A) okrzemki, B) bakterie utleniające żelazo [392], C) ameba, D) pozostałości ścian komórkowych bakterii po mineralizacji/czyszczeniu materiału z osadów	190
Rys. 77. Osady mineralne oraz charakterystyka mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię żywic polimocznikowych (PMS i PMN): A) skupiska bakterii, B) okrzemki, C) rozbudowany biofilm, D) grzyb.....	191
Rys. 78. Drobinę mikroplastiku obecne w osadzie na powierzchni: A) PMS po 5 miesiącach eksploatacji w warunkach modelowych w skali półtechnicznej, B) PVC po 36 latach eksploatacji w sieci wodociągowej.....	193
Rys. 79. Zależność zawartości (%) mikroplastiku w osadzie od rodzaju zastosowanego środka utleniającego w warunkach modelowych	195
Rys. 80. Udział (%) poszczególnych subpopulacji w biofilmach uzyskanych z wycinków rzeczywistych rur wodociągowych (z uwzględnieniem średnicy i wieku [mm/lat])	195

Spis tabel

Tabela 1. Związki uwalniane do wody podczas eksploatacji rur PE	37
Tabela 2. Związki uwalniane do wody podczas eksploatacji rur PVC	41
Tabela 3. Ilość mikroplastiku w wodach powierzchniowych	47
Tabela 4. Ilość mikroplastiku w wodzie surowej zasilającej stację uzdatniania wody	49
Tabela 5. Ilość mikroplastiku w wodzie pitnej	51
Tabela 6. Zagrożenia dla zdrowia wynikające z obecności MP oraz NP w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi	54
Tabela 7. Skład chemiczny żywic polimocznikowych (PMS oraz PMN)	84
Tabela 8. Charakterystyka wycinków sieciowych	93
Tabela 9. Charakterystyka badanych prób	96
Tabela 10. Pasma charakterystyczne dla wybranych tworzyw sztucznych w spektroskopii Ramana	157
Tabela 11. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód w układach modelowych.....	160
Tabela 12. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód z SUW1 i w punktach na sieci wodociągowej (P1 i P2) w obszarze zasilania SUW1	163
Tabela 13. Ilość cząstek MP wyizolowanych z badanych wód z SUW2 i w punkcie na sieci wodociągowej (P3) w obszarze zasilania SUW2	166
Tabela 14. Kategorie stosowane dla wskaźnika obciążenia mikroplastikami (PLI), oceny ryzyka polimerowego (H) i wskaźnika ryzyka zanieczyszczenia (PRI) [371].....	169
Tabela 15. Wartości wskaźników dla analizowanych obszarów (SUW1/P1/P2 oraz SUW2/P3) .	170
Tabela 16. Związki organiczne uwalniane z PVC do wody w warunkach laboratoryjnych	173
Tabela 17. Związki organiczne uwalniane z PE do wody w warunkach laboratoryjnych (temp. wody 15 °C, 30 °C i 60 °C) oraz ich możliwe pochodzenie.....	176

Tabela 18. Związki uwalniane do wody z PE w zależności od okresu eksploatacji (warunki modelowe).....	178
Tabela 19. Związki organiczne uwalniane z PMS oraz PMN do wody w warunkach laboratoryjnych (temp. wody 15 °C, 30 °C i 60 °C) oraz ich możliwe pochodzenie.....	182
Tabela 20. Związki migrujące z PMS i PMN do wody płynącej i stagnującej wraz z charakterystyką ich zapachu.....	184
Tabela 21. Związki migrujące do wody z PMS, PMN i PMN_T w warunkach dezynfekcji rozruchowej	185
Tabela 22. Związki organiczne uwalniane z badanych materiałów stanowiące potencjalne źródło substancji odżywczych dla mikroorganizmów	188

Załączniki

WYKAZ OSIĄGNIĘĆ W PRACY NAUKOWO – BADAWCZEJ:

PUBLIKACJE:

- Świetlik J., **Magnucka M.**, *Aging of drinking water transmission pipes during long-term operation as a potential source of nano- and microplastics*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, vol. 263, 2025, 114467, s. 1-19, DOI: 10.1016/j.ijheh.2024.114467. IF = 4,5; MNiSW = 140
- **Magnucka M.**, Świetlik J., Lembicz A., Nawrocki P., Fijołek L., *Occurrence and identification of microplastics retained in corrosion deposits of drinking water transmission pipes*. Water Emerging Contaminants & Nanoplastics, OAE Publishing Inc., vol. 3, no 3, 2024, s. 1-9, DOI:10.20517/wecn.2024.21
- Świetlik J., **Magnucka M.**, *Chemical and microbiological safety of drinking water in distribution networks made of plastic pipes*. WIREs Water, 2024, e1704, DOI: 10.1002/wat2.1704. IF = 5,8; MNiSW = 140

STAŻE NAUKOWE:

- "Ultraviolet disinfection as a tool in water treatment" w "OgumaLab" – prof. Kumiko Oguma, Uniwersytet Tokijski, 31.03-11.04.2025 r., Tokio, Japonia (finansowanie: ID-UB 158/13/UAM/0028)

UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH:

A) Międzynarodowe

- **Magnucka M.**, Świetlik J., Majcher M., *The impact of volatile compounds released from plastic water pipelines to the odor of drinking water*, Challenges in Food Flavor and volatile compounds analysis, 22-23.09.2022 r., Poznań, Polska, poster
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Evaluation of the release potential of undesirable organic compounds from polyethylene pipe and polyurea coating into water under simulated operating conditions*, Baltic Chemistry Conference, 27-28.05.2023 r., online, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Operational Aging of Polyethylene Pipe Surfaces under Simulated and Real Conditions and its Impact on the Final Quality and Safety of Drinking Water*, International Forum on Biopolymers and Polymer Science (POLYMERFORUM2023), 04.09.2023 r., online, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Microplastic in treated and raw drinking water*, 6th International Conference „Environmental engineering and design”, 19-20.10.2023 r., online, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Pipes renovated by polyurea resin as a potential source of microplastic in drinking water*, 6th International Conference “Environmental engineering and design”; 19-20.10.2023 r., online, poster

- **Magnucka, M.**, Świetlik, J., Nawrocki, P., *Characterization of microplastics retained in corrosion deposits of drinking water pipes*, Natural Science Baltic Conference, 20-21.04.2024 r., online, wystąpienie ustne
- **Magnucka, M.**, Świetlik, J., Nawrocki, P., *Extraction techniques in analysis of secondary drinking water contamination released from plastic water pipes*, Natural Science Baltic Conference, 20-21.04.2024 r., online, poster
- Nawrocki, P., **Magnucka, M.**, Świetlik, J., *Application of Raman spectroscopy for identification of microplastics in environmental samples*, Natural Science Baltic Conference, 20-21.04.2024 r., online, poster
- Przybył M., **Magnucka M.**, Gacka E., Świetlik J., *PE water pipes as a significant source of microplastics in drinking water*, Natural Science Baltic Conference, 10-11.05.2025 r., online, poster

B) Krajowe

- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Ocena procesu starzenia się powłoki polimocznikowej stosowanej do renowacji rurociągów transportujących wodę pitną w symulowanych warunkach eksploatacyjnych*, XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa "TYGIEL 2022" „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 24-27.03.2022 r., online, poster
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Ocena procesu degradacji powłoki polimocznikowej pod wpływem środka dezynfekcyjnego*, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 19-23.06.2022 r., Łódź, Polska, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Feasibility of using pipes regenerated with polyurea resin by spray-in-place pipe technique (SIPP) for drinking water distribution*, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 18-19.05.2023 r., Łódź, Polska, poster
- **Magnucka, M.**, Świetlik, J., Nawrocki, P., *Przewody wodociągowe z tworzyw sztucznych jako źródło wtórnego zanieczyszczenia wody mikroplastikiem*, VIII Ogólnopolska Konferencja Hydrologiczna „Naturalne i antropogeniczne zmiany obiegu wody”, 19.04.2024 r., Poznań, Polska, wystąpienie ustne
- Nawrocki, P., **Magnucka, M.**, Świetlik, J., *Mikroplastik jako wtórne zanieczyszczenie wody*, VIII Ogólnopolska Konferencja Hydrologiczna „Naturalne i antropogeniczne zmiany obiegu wody”, 19.04.2024 r., Poznań, Polska, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Degradation and ageing of polyvinyl chloride pipes used for drinking water distribution under operating conditions*, XVII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 6-7.06.2024 r., Toruń, Polska, wystąpienie ustne
- **Magnucka M.**, Świetlik J., *Analiza przebiegu starzenia rur z polichlorku winylu stosowanych do dystrybucji wody pitnej w warunkach eksploatacyjnych*, 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 15-20.09.2024 r., Poznań, Polska, poster (flash presentation)
- Przybył M., Świetlik J., **Magnucka M.**, *Czy rodzaj ujęcia ma wpływ na stopień zanieczyszczenia wody mikroplastikiem?*, IX Ogólnopolska Konferencja Hydrologiczna „Naturalne i antropogeniczne zmiany obiegu wody”, 16.05.2025 r., Poznań, Polska, wystąpienie ustne
- Przybył M., **Magnucka M.**, Świetlik J., *Zastosowanie spektroskopii Ramana do analizy jakościowej mikroplastiku (MP) w wodzie pitnej*, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „PUTChemikon”, 07.06.2025 r., Poznań, Polska, poster

UDZIAŁ W GRANTACH I PROJEKTACH NAUKOWYCH:

- "Analiza przebiegu procesów starzenia rur z polichlorku winylu stosowanych do dystrybucji wody pitnej w warunkach eksploatacyjnych" – minigrant doktorancki na rok 2023/2024 (finansowanie: ID-UB 102/13/SNŚ/0004), **kierownik**

NAGRODY I WYRÓŻNIENIA:

- III nagroda za najlepsze wystąpienie ustne podczas forum młodych, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 19-23.06.2022 r., Łódź, Polska
- Stypendium rektora dla najlepszych studentów (2020/2021)

DZIAŁANOŚĆ POPULARNO-NAUKOWA:

- Udział w Nocy Naukowców 2022 (30.09.2022 r.)

ORGANIZACJA KONFERENCJI:

- Udział w organizacji 66. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 15-20.09.2024 r.

REALIZACJA PROJEKTÓW BADAWCZO – ROZWOJOWYCH (w ramach współpracy z otoczeniem społeczno – gospodarczym):

- JG-269/2021 UCITT – Świetlik J., **Magnucka M.**, „Porównanie potencjału uwalniania związków organicznych do wody oraz dynamiki procesu starzenia rurociągów regenerowanych powłoką polimocznikową i wykonanych z polietylenu w symulowanych warunkach eksploatacyjnych” w ramach współpracy z Aquanet S.A.
- JG-191/2022 UCITT – Świetlik J., **Magnucka M.**, „Analiza zmian degradacyjnych zachodzących na powierzchniach wewnętrznych przewodów wodociągowych o małych średnicach wraz z oceną zawartości mikroplastików w osadach korozyjnych i w wodach płynących” w ramach współpracy z Aquanet S.A.
- JG-190/2022 UCITT – Świetlik J., **Magnucka M.**, „Porównanie potencjału uwalniania związków organicznych do wody oraz dynamiki procesu starzenia rurociągów regenerowanych powłoką polimocznikową i wykonanych z polietylenu w symulowanych warunkach eksploatacyjnych”, kontynuacja, w ramach współpracy z Aquanet S.A.
- JG-289/2023 UCITT – Świetlik J., **Magnucka M.**, „Porównanie potencjału uwalniania związków organicznych do wody oraz dynamiki procesu starzenia rurociągów regenerowanych powłoką polimocznikową i wykonanych z polietylenu w symulowanych warunkach eksploatacyjnych”, kontynuacja, w ramach współpracy z Aquanet S.A.
- JG-207/2024 UCITT – Świetlik J., **Magnucka M.**, Przybył M., „Ocena zawartości i identyfikacja mikroplastiku w wodach ujmowanych, uzdatnionych i dystrybuowanych w Poznańskim Systemie Wodociągowym – odniesienie do roku 2022” w ramach współpracy z Aquanet S.A.

KURSY I SZKOLENIA:

- "Praca ze studentami w spektrum autyzmu" w ramach projektu "Uczelnia otwarta dla wszystkich uczelni na miarę XXI wieku", 10.03.2023 r., online
- "Szkolenie z Reaxys", Researcher Academy, 03.04.2023 r., online
- "Estimation of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis", University of Tartu, 23.03-04.05.2021 r., online
- "Hazard Analysis and Critical Control Points System", AKADEMIA JAKOŚCI „Servmed” – doradztwo i szkolenia, 18.05.2020 r., online
- Audytor wewnętrzny zintegrowanego systemu zarządzania wg ISO 9001:2015, AKADEMIA JAKOŚCI "Servmed" – doradztwo i szkolenia, 29.05.2020 r., online

Poznań, 29.07.2025 r.

Oświadczenie

Poniżej podpisani oświadczają, że w artykule:

- Świetlik J., Magnucka M., *Aging of drinking water transmission pipes during long-term operation as a potential source of nano- and microplastics*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, vol. 263, 2025, 114467, s. 1-19, DOI: 10.1016/j.ijheh.2024.114467

Ich udział oraz wkład w powstawanie artykułu, obejmował:

Świetlik J.:

Pisanie – recenzja i redakcja, Pisanie – wersja robocza, Nadzór, Zarządzanie projektem, Metodologia, Pozyskiwanie finansowania, Gromadzenie danych, Konceptualizacja

Magnucka M.:

Pisanie – recenzja i redakcja, Pisanie – wersja robocza, Wizualizacja, Metodologia, Badania

M. Magnucka
J. Świetlik

Oświadczenie

Poniżej podpisani oświadczają, że w artykule:

- Magnucka M., Świetlik J., Lembicz A., Nawrocki P., Fijolek L., *Occurrence and identification of microplastics retained in corrosion deposits of drinking water transmission pipes*. Water Emerging Contaminants & Nanoplastics, OAE Publishing Inc., vol. 3, no 3, 2024, s. 1-9, DOI:10.20517/wecn.2024.21

Ich udział oraz wkład w powstawanie artykułu, obejmował:

Magnucka M.:

Pisanie, Projekt i koncepcja badania, Analiza i interpretacja danych

M. Magnucka

Świetlik J.:

Projekt i koncepcja badania, Analiza i interpretacja danych

J. Świetlik

Nawrocki P.:

Rejestracja i interpretacja widm Ramana

J. Świetlik

Lembicz A.:

Zbieranie danych, Wsparcie techniczne

J. Świetlik

Fijolek L.:

Zbieranie danych, Wsparcie techniczne

L. Fijolek

Poznań, 29.07.2025 r.

Oświadczenie

Poniżej podpisani oświadczają, że w artykule:

- Świetlik J., Magnucka M., *Chemical and microbiological safety of drinking water in distribution networks made of plastic pipes*. WIREs Water, 2024, e1704.
<https://doi.org/10.1002/wat2.1704>

Ich udział oraz wkład w powstawanie artykułu, obejmował:

Świetlik J.:

Konceptualizacja (prowadzenie); zasoby (równorzędna); pisanie – wersja robocza (równorzędna); pisanie – recenzja i redakcja (równorzędna)

Magnucka M.:

Konceptualizacja (wsparcie); zasoby (równorzędna); pisanie – wersja robocza (równorzędna); pisanie – recenzja i redakcja (równorzędna)

M. Magnucka
J. Świetlik

Opis rozprawy doktorskiej:

Imię i nazwisko autora pracy	Marta Anna Magnucka
Adres e-mail, telefon autora pracy	marta.magnucka@amu.edu.pl 795-517-976
Imię i nazwisko promotora lub promotorów pracy	Prof. UAM dr hab. Joanna Świetlik
Wydział	Chemii
Instytut/Zakład	Analityki Chemicznej i Środowiskowej
Tytuł pracy w jęz. polskim	Ocena bezpieczeństwa chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej w sieciach rozdzielczych wykonanych z tworzyw termoplastycznych
Tytuł pracy w jęz. angielskim	Chemical and microbiological safety assessment of drinking water in distribution networks made of thermoplastics
Język pracy	Polski
Słowa kluczowe w jęz. polskim (max 5)	woda pitna, sieci wodociągowe, degradacja tworzyw sztucznych i mikroplastik, biofilmy, wtórne zanieczyszczenie i ocena ryzyka
Słowa kluczowe w jęz. angielskim (max 5)	drinking water, water distribution networks, polymer degradation and microplastic, biofilms, secondary contamination and risk assessment
Streszczenie pracy w jęz. polskim (max 1400 znaków)	Pomimo ciągłych modyfikacji i optymalizacji składu tworzyw sztucznych stosowanych do budowy sieci wodociągowych, ulegają one procesowi degradacji szybciej niż oczekiwano, co może negatywnie wpływać na końcową jakość wody pitnej. Celem niniejszej rozprawy była kompleksowa ocena mechanizmów degradacyjnych zachodzących w tworzywach termoplastycznych stosowanych do budowy i regeneracji systemów dystrybucji wody pitnej – w szczególności rur z polietylenu (PE), poli(chlorku winylu) (PVC), a także powłok polimocznikowych (PMS i PMN) – oraz określenie ich wpływu na jakość chemiczną i mikrobiologiczną wody przesyłanej do odbiorców. Zaprojektowany cykl badań obejmował weryfikację 5 głównych

	hipotez badawczych, dotyczących zarówno zmian strukturalnych i morfologicznych materiałów, jak i wtórnego zanieczyszczenia chemicznego i mikrobiologicznego wody pitnej. Badania prowadzono zarówno w warunkach modelowych, w skali półtechnicznej, jak również na rzeczywistej sieci wodociągowej. Charakterystykę testowanych materiałów oraz identyfikację generowanych w procesach starzenia mikroplastików (MP) prowadzono przy użyciu SEM/EDS, ATR-FTIR oraz spektroskopii Ramana. Migrację rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji tworzyw monitorowano z wykorzystaniem GC×GC/ToF-MS oraz technik ekstrakcyjnych (SPE, SPME), natomiast do oceny zawartości MP w biofilmach zastosowano cytometrię przepływową. Uzyskane wyniki potwierdziły, że wszystkie analizowane materiały podlegają postępującej degradacji w warunkach eksploatacyjnych, prowadzącej do zmian w strukturze chemicznej (utlenianie, dehydrochlorowanie, rozpad wiązań wodorowych), pogorszenia właściwości mechanicznych oraz powstawania mikrouszkodzeń i wzrostu chropowatości powierzchni. Zjawiska te skutkują uwalnianiem cząstek MP do wody, jak również migracją licznych związków chemicznych, w tym ftalanów, aldehydów, ketonów i związków chlorowanych, wpływających niekorzystnie na jakość organoleptyczną wody i sprzyjających rozwojowi heterotroficznej mikroflory bakteryjnej. Wśród zidentyfikowanych MP dominowały fragmenty tworzyw wykorzystywanych do budowy infrastruktury wodociągowej, a ich stężenie w wodzie dystrybuowanej korelowało z odległością od stacji uzdatniania. Z kolei, analizy biologiczne wykazały, że produkty degradacji materiałów instalacyjnych sprzyjają powstawaniu dojrzałych biofilmów, zdolnych do zatrzymywania MP. Wyznaczone wskaźniki zanieczyszczenia wody
--	---

	przez MP wykazały wysokie ryzyko chemiczne i ekologiczne w całym analizowanym systemie dystrybucji, co potwierdza postulowany spadek jakości wody podczas transportu starzejącymi przewodami z tworzyw sztucznych. Uzyskane wyniki stanowią wskazówkę do realizacji wytycznych Dyrektywy (UE) 2020/2184, która nakłada na producentów obowiązek identyfikacji i oceny ryzyka w łańcuchu dostaw wody pitnej, z uwzględnieniem zagrożeń wynikających z eksploatacji infrastruktury wodociągowej oraz ich wpływu na bezpieczeństwo chemiczne i mikrobiologiczne wody pitnej w sieciach dystrybucyjnych wykonanych z tworzyw termoplastycznych.
Streszczenie pracy w jęz. angielskim (max 1400 znaków)	Despite continuous modifications and optimisation of the composition of plastics used in the construction of drinking water transmission networks, they undergo degradation faster than expected, which may adversely affect the final quality of drinking water. The aim of this dissertation was to comprehensively assess the degradation mechanisms occurring in thermoplastics used in the construction and regeneration of drinking water distribution systems, in particular polyethylene (PE) and poly(vinyl chloride) (PVC) pipes and polyurea coatings (PMS and PMN) – and to determine their impact on the chemical and microbiological quality of water supplied to consumers. The designed test cycle included the verification of five main research hypotheses concerning both structural and morphological changes in materials and secondary chemical and microbiological contamination of drinking water. The tests were conducted under model conditions, on a semi-technical scale, as well as on a real water supply network. The characteristics of the tested materials and the identification of microplastics (MP) generated

	during the ageing processes were carried out using SEM/EDS, ATR-FTIR and Raman spectroscopy. The migration of water-soluble degradation products of plastics was monitored using GC×GC/ToF-MS and extraction techniques (SPE, SPME), while flow cytometry was used to assess the MP content in biofilms. The results confirmed that all analysed materials undergo progressive degradation under operating conditions, leading to changes in chemical structure (oxidation, dehydrochlorination, hydrogen bond breakdown), deterioration of mechanical properties, and the formation of microdamages and increased surface roughness. These phenomena result in the release of MP particles into water, as well as the migration of numerous chemical compounds, including phthalates, aldehydes, ketones and chlorinated compounds, which adversely affect the organoleptic quality of water and promote the growth of heterotrophic bacteria. Among the identified MP, fragments of plastics used in the construction of water supply infrastructure predominated, and their concentration in the distributed water correlated with the distance from the treatment plant. In turn, biological analyses showed that the degradation products of installation materials promote the formation of mature biofilms capable of accumulating MP. The MP water pollution indicators confirmed a high chemical and ecological risk throughout the analysed distribution system, confirming the postulated decline in the quality of water transmitted through ageing plastic pipes. The results obtained provide guidance on the implementation of Directive (EU) 2020/2184, which requires manufacturers to identify and assess risks in the drinking water supply chain, considering the risks arising from the operation of water supply infrastructure and their impact on the chemical and microbiological safety of drinking water in
--	---

	distribution networks made of thermoplastics.
liczba stron	243

Despite continuous modifications and optimisation of the composition of plastics used in the construction of drinking water transmission networks, they undergo degradation faster than expected, which may adversely affect the final quality of drinking water. The aim of this dissertation was to comprehensively assess the degradation mechanisms occurring in thermoplastics used in the construction and regeneration of drinking water distribution systems, in particular polyethylene (PE) and poly(vinyl chloride) (PVC) pipes and polyurea coatings (PMS and PMN) – and to determine their impact on the chemical and microbiological quality of water supplied to consumers. The designed test cycle included the verification of five main research hypotheses concerning both structural and morphological changes in materials and secondary chemical and microbiological contamination of drinking water. The tests were conducted under model conditions, on a semi-technical scale, as well as on a real water supply network. The characteristics of the tested materials and the identification of microplastics (MP) generated during the ageing processes were carried out using SEM/EDS, ATR-FTIR and Raman spectroscopy. The migration of water-soluble degradation products of plastics was monitored using GC×GC/ToF-MS and extraction techniques (SPE, SPME), while flow cytometry was used to assess the MP content in biofilms. The results confirmed that all analysed materials undergo progressive degradation under operating conditions, leading to changes in chemical structure (oxidation, dehydrochlorination, hydrogen bond breakdown), deterioration of mechanical properties, and the formation of microdamages and increased surface roughness. These phenomena result in the release of MP particles into water, as well as the migration of numerous chemical compounds, including phthalates, aldehydes, ketones and chlorinated compounds, which adversely affect the organoleptic quality of water and promote the growth of heterotrophic bacteria. Among the identified MP, fragments of plastics used in the construction of water supply infrastructure predominated, and their concentration in the distributed water correlated with the distance from the treatment plant. In turn, biological analyses showed that the degradation products of installation materials promote the formation of mature biofilms capable of accumulating MP. The MP water pollution indicators confirmed a high chemical and ecological risk throughout the analysed distribution system, confirming the postulated decline in the quality of water transmitted through ageing plastic pipes. The results obtained provide guidance on the implementation of Directive (EU) 2020/2184, which requires manufacturers to identify and assess risks in the drinking water supply chain, considering the risks arising from the operation of water supply infrastructure and their impact on the chemical and microbiological safety of drinking water in distribution networks made of thermoplastics.