

© Copyright by Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, Polska 2012

## WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA USUWANIE ANIONOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD W PROCESIE WYMIANY JONOWEJ MIEX<sup>®</sup>DOC

MARIOLA RAJCA

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Polska  
Adres e-mail do korespondencji: Mariola.Rajca@polsl.pl

**Słowa kluczowe:** Wymiana jonowa, proces MIEX<sup>®</sup>DOC, usuwanie kwasów fulwowych i humusowych, usuwanie anionów.

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono wyniki badań efektywności usuwania anionowych form naturalnych substancji organicznych (kwasów fulwowych i humusowych) oraz anionów w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. Badano wpływ składu fizyczno-chemicznego wód na efektywność usuwania zanieczyszczeń anionowych w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. W procesie wymiany jonowej użyto silnie zasadową, polistyrenową makroporowatą żywicę MIEX<sup>®</sup> firmy Orica Watercare. Oczyszczano wody modelowe o zróżnicowanym składzie, tj. różniące się stężeniem kwasów fulwowych i humusowych (ok. 6 i 12 mg/l), zawierające aniony (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oraz charakteryzujące się różną zasadowością (ok. 20 i 120 mg/l CaCO<sub>3</sub>). Uzyskane wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania procesu MIEX<sup>®</sup>DOC do usuwania zanieczyszczeń anionowych z wód. Wykazano istotny wpływ składu chemicznego oczyszczanych wód na efektywność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC oraz ścisły związek pomiędzy usunięciem anionów (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), stężeniem kwasów fulwowych i humusowych, a wielkością zastosowanej dawki żywicy.

### WSTĘP

System MIEX<sup>®</sup>DOC jest interesującym procesem wymiany jonowej, który znacznie się różni od tradycyjnej wymiany jonowej stosowanej na stacjach uzdatniania wody, ponieważ wymiana jonów zachodzi na żywicy zawieszonyj w oczyszczanej wodzie. Oddzielenie zawiesiny żywicy od oczyszczonej wody następuje w oddzielnym separatorze grawitacyjnym lub w reaktorze reakcyjnym. Zsedymentowana żywica w 90–97% ponownie jest zawracana do komory reakcji z dodatkiem świeżej żywicy, zaś pozostała ilość w sposób ciągły przesyłana jest do regeneracji. Taki sposób prowadzenia procesu sprzyja ciągłości pracy układu oczyszczania wody bez potrzeb wykonywania przerw na regenerację żywicy,

jak to ma miejsce w konwencjonalnych złożach jonitów. Granulacja żywicy MIEX<sup>®</sup> jest prawie 5-krotnie mniejsza od tradycyjnych żywic, co zwiększa powierzchnię właściwą, a co za tym idzie, powoduje lepszą wymianę jonową.

W doniesieniach literaturowych można znaleźć wyniki badań i ciekawe wnioski, które mogą pomóc w modernizowaniu układów technologicznych wykorzystujących proces MIEX<sup>®</sup>DOC [3, 5, 7–10, 13]. Udowodniono, że żywica MIEX<sup>®</sup> doskonale nadaje się do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody (NOM). Może wymieniać aniony występujące w wodach powierzchniowych, tj. siarczany, siarczki, bromki, azotany i arseniany [3, 7, 13], jak również usuwać jony powodujące twardość wody [2]. Ważnym aspektem w technologii uzdatniania wody jest wysokie usunięcie zanieczyszczeń anionowych pochodzenia organicznego (RWO-) i nieorganicznego (np. Br), których obecność w wodzie w większych stężeniach może prowadzić do powstania ubocznych produktów dezynfekcji (trihalometany, bromiany). Skuteczność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC z pewnością zależy będzie od ilości i rodzaju zanieczyszczeń, a tym samym od konkurencyjności pomiędzy poszczególnymi jonami występującymi w oczyszczanej wodzie.

Zastosowanie żywicy MIEX<sup>®</sup> w procesie oczyszczania wody ma wiele zalet, do których zaliczyć należy:

- obniżanie wartości wskaźników zanieczyszczeń, takich jak: rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), barwa, absorbancja w UV 254 nm,
- zwiększenie skuteczności procesu koagulacji i zmniejszenie dawki koagulantu,
- zmniejszenie częstotliwości płukania złożów filtrów pospiesznych,
- wydłużenie cykli pracy złożów sorpcyjnych,
- zmniejszenie dawek środków dezynfekcyjnych,
- sezonowe wspomaganie innych procesów oczyszczania (przy wzroście ładunków zanieczyszczeń w ujmowanych wodach),
- zapobieganie zjawisku blokowania membran mikro i ultrafiltracyjnych (fouling),
- łatwość łączenia procesu MIEX<sup>®</sup>DOC z innymi procesami jednostkowymi, np. koagulacją, adsorbacją na węglu aktywnym, filtracją membranową (mikrofiltracją, ultrafiltracją) [1, 4, 6, 10–12].

Celem pracy było przeprowadzenie badań wpływu wybranych parametrów wody na skuteczność usuwania anionowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Oczyszczaniu poddano wody modelowe sporządzone na bazie wody dejonizowanej o zróżnicowanym składzie, zawierające kwasy fulwowe (KF) humusowe (KH), aniony (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oraz substancje wywołujące zasadowość wody (Tab. 1). Wzorcowy proszek kwasu humusowego pochodził z firmy Sigma-Aldrich, proszek kwasu fulwowego z chińskiej firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd., natomiast aniony i zasadowość w postaci KBr, NaF i Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> z firmy POCH.

W procesie wymiany jonowej zastosowano makroporowatą żywicę anionowymienną MIEX<sup>®</sup> firmy Orica Watercare o wielkości ziaren 150  $\mu\text{m}$ . Żywicę dawkowano do wody w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl. Zastosowano dawki żywicy 1; 2,5; 5; 8; 10 i 15 ml/l, czas kontaktu i sedimentacji 30 minut.

Charakterystykę badanych wód przeprowadzono wykonując następujące analizy fizyczno-chemiczne:

- ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny (TOC, DOC) analizatorem HiperTOC firmy ThermoCorporation,
- absorbancja przy długości fali 254 nm ( $UV_{254}$ ) spektrofotometrem UV/VIS CE 1021 firmy Cecil Instruments,
- barwa fotometrem Spectroquant NOVA 400 firmy Merck,
- aniony ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ) chromatografem jonowym DX-120 firmy Dionex,
- przewodność i odczyn konduktometrem/pH-metrem CPC-551 firmy Elmetron,
- mętność mętnościomierzem model 800-P firmy Engineered System Design,
- zasadowość ogólna metodą miareczkową.

Efektywność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC badano, wykonując w wodzie oczyszczonej analizę rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), absorbancji przy długości fali 254 nm ( $UV_{254}$ ), barwy oraz anionów.

Tabela 1. Characteristics of used water

Parametr	Woda syntetyczna					
	W1 KF	W2 KH	W3 KF, KH, F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , low DOC	W4 KF, KH, F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , high DOC	W5 KF, KH, F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , alkalinity 20 mg/L CaCO <sub>3</sub>	W6 KF, KH, F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , alkalinity 120 mg/L CaCO <sub>3</sub>
pH	5,34	5,72	6,19	6,09	6,30	7,32
Temperatura, °C	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Przewodność, mS/cm	0,016	0,011	0,215	0,228	0,282	0,446
Turbidity, NTU	0,44	2,44	1,69	2,55	1,69	1,79
TOC, mg/L	5,79	6,37	6,57	13,1	6,29	8,90
DOC*, mg/L	5,33	5,82	5,63	11,9	5,95	7,95
Absorbancja*, UV <sub>254</sub> <sup>1m</sup>	18,8	44,1	21,5	58,0	31,2	32,9
Color*, mgPt/L	34	94	47	102	50	47
F <sup>-</sup> , mg/L	-	-	10,6			
Br <sup>-</sup> , mg/L	-	-	1,04			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L	-	-	105			
SUVA**, m <sup>3</sup> /gC·m	3,53	7,58	3,82	4,87	5,24	4,14

TOC – total organic carbon, DOC – dissolved organic carbon,

\*próbki przefiltrowane przez filtr 0,45  $\mu\text{m}$ , \*\* specific absorbance ultrafiolet  $UV_{254}/DOC$

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Specyficznym parametrem decydującym o prawidłowym przebiegu procesu MIEX<sup>®</sup>DOC jest zastosowanie odpowiedniej dawki żywicy. Obok dawki żywicy ważnym czynnikiem wpływającym na sprawność obniżenia wartości wskaźników wody jest czas kontaktu żywicy z oczyszczaną wodą. Opisanie wyników badań w pracy [10] odnośnie długości czasu kontaktu wskazują na fakt, iż najwyższy przyrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń występuje w czasie kontaktu 15–30 minut. Po tym czasie skuteczność usuwania zanieczyszczeń pozostaje na zbliżonym poziomie. W przeprowadzonych badaniach wykazano ścisły związek pomiędzy rodzajem i stężeniem zanieczyszczeń, dawką żywicy MIEX<sup>®</sup> a efektywnością procesu MIEX<sup>®</sup>DOC, natomiast czas kontaktu żywicy z wodą przyjęto stały i wynosił 30 minut. Tabele 2 i 3 przedstawiają obniżenie mierzonych parametrów uzyskane dla wód modelowych zawierających kwasy fulwowe i humusowe, jako zanieczyszczenia występujące samodzielnie w wodzie (Tab. 2) i w mieszaninie w stosunku 1:1 dla dwóch stężeń (Tab. 3).

Tabela 2. Wyniki analiz wód W1 (KF) i W2 (KH)

Dawka żywicy MIEX <sup>®</sup> , ml/L	Parametr					
	DOC, mg/L		Absorbancja, UV <sub>254</sub> <sup>1m</sup>		Kolor, mgPt/L	
	W1	W2	W1	W2	W1	W2
0	5,33	5,82	18,8	44,1	34	94
1	3,85	5,18	13,0	39,6	24	86
2,5	2,89	4,98	9,6	33,0	20	72
5	2,88	4,50	7,2	27,5	12	60
8	2,17	4,29	5,2	19,3	9	42
10	2,13	3,34	4,5	17,3	10	38
15	-	-	-	-	-	-

Tabela 3. Wyniki analiz wód W3 (niskie DOC) i W4 (wysokie DOC)

Dawka żywicy MIEX <sup>®</sup> , ml/L	Parametr					
	DOC, mg/L		Absorbancja, UV <sub>254</sub> <sup>1m</sup>		Kolor, mgPt/L	
	W3	W4	W3	W4	W3	W4
0	5,63	11,9	21,5	58,0	47	102
1	3,77	11,5	18,7	47,2	20	79
2,5	2,58	8,29	13,5	39,5	17	51
5	2,04	6,71	9,0	28,3	10	37
8	0,96	4,35	3,6	17,9	6	15
10	0,86	3,93	2,7	15,5	5	15
15	0,64	3,24	2,4	13,3	3	15

Anionowymienna żywica MIEX® skutecznie usuwa rozpuszczalne związki organiczne, powstające podczas naturalnych procesów zachodzących w wodach powierzchniowych, obniżając w dużym stopniu barwę wody, rozpuszczony węgiel organiczny (DOC) oraz absorbancję przy długości fali 254 nm.

Wykazano, że stężenie zanieczyszczeń organicznych w wodzie obniżało się i zależało od rodzaju komponentu naturalnych substancji organicznych (NOM). W procesie MIEX®DOC preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej, mniejszej od 10 kDa, trudne do usunięcia w konwencjonalnych metodach oczyszczania (koagulacja). Wyniki badań przedstawione w tabeli 2 potwierdzają tę teorię, ponieważ w większym stopniu niż w tradycyjnych metodach usunięte zostały kwasy fulwowe z wody, których średnia masa cząsteczkowa, jak podaje literatura, wynosi 2 kDa. Zależność między skutecznością usuwania substancji organicznych i dawką żywicy była bardzo istotna. Wraz ze wzrostem dawki żywicy obniżenie wartości wskaźników DOC, absorbancji w  $UV_{254}$  i barwy było większe, przy czym dla niższych dawek żywicy 1 do 5 ml/L zaobserwowano większą zależność skuteczności usunięcia zanieczyszczeń aniżeli dla dawek 8–15 ml/L, dla których obniżenie stężenia zanieczyszczeń było na podobnym poziomie. Zaobserwowano również, iż związki organiczne (KF, KH) występujące w wodzie w mieszaninie (W3, Tab. 3) były nieco lepiej usuwane z wody niż te same zanieczyszczenia występujące w wodzie samodzielnie (Tab. 2).

Objętość żywicy decydująca o efektywności procesu MIEX®DOC zależała również od stężenia zanieczyszczeń zawartych w wodzie. Dla niższego stężenia zanieczyszczeń organicznych (W3) wymagana była niższa dawka żywicy (Tab. 3). W tym przypadku już dla dawki 8 ml/L uzyskano usunięcie DOC na poziomie 83% (stężenie poniżej 1 mg/L DOC), absorbancji 83% i barwy 87% (6 mgPt/L), podczas gdy dla wody o wyższym stężeniu zanieczyszczeń (W4) usunięcie DOC dla tej samej dawki było na poziomie 63% (stężenie 4,3 mg/L), absorbancji 69% i stosunkowo wysokie obniżenie barwy na poziomie 85% (15 mgPt/L). Wskazuje to fakt, iż dla wód silniej zanieczyszczonych potrzebna jest wyższa dawka żywicy, co wiąże się jednak z otrzymywaniem większej ilości ścieków poregeneracyjnych.

Udowodniono, iż efektywność procesu MIEX®DOC zależała od obecności w wodzie jonów węglanowych i chlorkowych. Analizie poddano wody modelowe o różnej zasadowości: 20 mg  $CaCO_3$ /L oraz 120 mg  $CaCO_3$ /L. Wyniki badań zaprezentowano w tabeli 4a dla związków organicznych i w tabeli 4b dla anionów ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ).

Tabela 4a. Wyniki analiz wód W5 (alkalinity of 20 mg/L as  $CaCO_3$ ) i W6 (alkalinity of 120 mg/L as  $CaCO_3$ )

Dawka żywicy MIEX®, ml/L	Parametr					
	DOC, mg/L		Absorbancja, $UV_{254}^{1m}$		Kolor, mgPt/L	
	W5	W6	W5	W6	W5	W6
0	5,95	7,95	32,9	31,2	50	47
1	5,78	7,53	24,1	25,8	27	32
2,5	3,73	5,83	15,1	15,7	13	14
5	3,64	5,32	11,3	12,6	8	10
8	3,52	4,58	8,9	9,1	6	8
10	2,86	4,17	6,8	7,5	5	8
15	2,82	4,06	4,3	6,9	4	8

Tabela 4b. Wyniki analiz wód W5 (alkalinity of 20 mg/L as CaCO<sub>3</sub>) i W6 (alkalinity of 120 mg/L as CaCO<sub>3</sub>)

Dawka żywicy MIEX <sup>®</sup> , ml/L	Parametr					
	F <sup>-</sup> , mg/L		Br <sup>-</sup> , mg/L		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L	
	W5	W6	W5	W6	W5	W6
0	10,6	10,6	1,04	1,04	105	105
1	10,1	10,4	0,89	0,94	-	-
2,5	10,1	10,2	0,56	0,79	-	96,8
5	10,0	10,2	0,44	0,73	54,4	62,5
8	8,4	10,3	0,40	0,49	33,9	53,3
10	6,2	9,7	0,38	0,47	30,8	44,6
15	4,8	8,5	0,27	0,37	19,3	31,9

Analiza wyników badań wykazała, iż wraz ze wzrostem dawki żywicy usunięcie zanieczyszczeń anionowych wzrastało, jednak skład chemiczny wód (różna zasadowość) miał istotny wpływ na efektywność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC. Zaobserwowano, że z wody o wyższej zasadowości (120 mg/L CaCO<sub>3</sub>) gorzej usuwane były rozpuszczalne związki organiczne (Tab. 4a) oraz aniony (Tab. 4b), zwłaszcza fluorki. Wartości mierzonych parametrów w oczyszczonej wodzie dla każdej zastosowanej dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> były niższe w przypadku wody o zasadowości 20 mgCaCO<sub>3</sub>/l niż w wodzie o zasadowości 120 mgCaCO<sub>3</sub>/l. Prawdopodobnie jony węglanowe i chlorkowe obecne w wodzie konkurowały o miejsca aktywne żywicy MIEX<sup>®</sup> i mogły być inhibitorami wymiany jonowej w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. Zatem stężenie jonów węglanowych i chlorkowych w wodzie jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność obniżenia rozpuszczonego węgla organicznego, absorbancji, barwy, fluorków, bromków i azotanów.

Stwierdzono, iż konkurencyjność pomiędzy występującymi w wodzie formami anionowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, a tym samym zdolności zajmowania przez poszczególne jony miejsc aktywnych żywicy MIEX<sup>®</sup> ma duże znaczenie. Wyniki badań wskazują, że największe powinowactwo do żywicy MIEX<sup>®</sup> mają kwasy fulwowe (Tab. 2) oraz bromki i azotany (Tab. 4b), zaś najmniejsze fluorki. Wartości stopni usunięcia Br<sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> były nieco wyższe od usunięcia DOC i zależały od zasadowości wody. Badania przeprowadzone przez autorów pracy [3] wskazują, iż usunięcie bromków z wody może zależeć również od stężenia DOC w wodzie. Dla wyższego stężenia DOC (ok. 9 mg/l) uzyskano niższe usunięcie bromków z wody o zasadowości 24 mgCaCO<sub>3</sub>/l w porównaniu do wody zawierającej ok. 3,5 mg/l DOC.

## WNIOSKI

W prezentowanych badaniach wykazano, że wymiana jonowa na silnie zasadowej makroporowatej żywicy MIEX<sup>®</sup> może być skuteczną metodą usuwania anionowych substancji organicznych (DOC) z wody, jak również bromków i azotanów. Pozwala wyeliminować aniony z wody, które mogą powodować ryzyko powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, takich jak trihalometany czy bromiany w procesie dezynfekcji wody.

Skuteczność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC zależy od wielu czynników, a przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, iż duże znaczenie ma wielkość dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> dodanej do



oczyszczanej wody, skład chemiczny wód, co wiąże się z konkurencyjnością pomiędzy jonami występującymi w wodzie. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem dawki żywicy skuteczność tego procesu rosła, a jonami przeszkadzającymi w pomyślnym przebiegu wymiany jonowej, były jony wodorowęglanowe i chlorkowe.

W celu osiągnięcia wysokiej jakości wody oczyszczonej proces MIEX®DOC może być łączony z innymi procesami, na przykład z mikro i ultrafiltracją, w tak zwane układy zintegrowane/hybrydowe. Wyniki badań dotyczące takich układów oczyszczania wody przedstawiono we wcześniejszych pracach [11, 12].

### Podziękowania

Praca została wykonana dzięki wsparciu finansowemu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Polska) – Grant Nr N N523 61 5839.

Podziękowania składa się Firmie Orica Watercare oraz Firmie Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. za udostępnienie produktów do przeprowadzenia badań.

## LITERATURA

- [1] Adamski W., K. Majewska-Nowak: *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody*, *Ochrona Środowiska*, **32**, (1), 3–8, (2010).
- [2] Apell J. N., T. H. Boyer: *Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness*, *Water Research*, **44**, 2419–2430, (2010).
- [3] Hsu S., P. C. Singer: *Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange*, *Water Research*, **44**, 2133–2140, (2010).
- [4] Huang H., K. Schwab, J. G. Jacangelo: *Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review*, *Environmental Science & Technology*, **43**, (9), 3011–3019, (2009).
- [5] Jachimko B., Cz. Symonowicz: *Badania nad usuwaniem substancji organicznych z wód powierzchniowych i mieszanych przy użyciu żywicy jonowymiennej MIEX* [w:] *Materiały VII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, 2006, t. 1, 109–112.
- [6] Jung C. W., H. J. Son: *Evaluation of membrane fouling mechanism in various membrane pretreatment processes*, *Desalination and Water Treatment*, **2**, 195–202, (2009).
- [7] Kabsch-Korbutowicz M.: *Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®- ultrafiltracja*, *Ochrona Środowiska*, **28**, (1), 17–22, (2006).
- [8] Kabsch-Korbutowicz M., K. Majewska-Nowak: *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, **32**, (3), 27–32, (2010).
- [9] Mołczan M., A. Biłyk, M. Slunjski, T. Siciński, J. Stróż: *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX®DOC*, *Ochrona Środowiska*, **27**, (4), 19–26, (2005).
- [10] Mołczan, M., A. M. Karpińska-Portela: *Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej*, *Ochrona Środowiska*, **31**, (1), 31–36, (2009).
- [11] Rajca M.: *Zastosowanie procesu MIEX®DOC w połączeniu z mikro i ultrafiltracją do oczyszczania wody*, [w:] *Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, **2**, 137–145, (2011).
- [12] Rajca M.: *Proces MIEX®DOC w oczyszczaniu wód*, *Technologia wody*, **5**, 36–41, (2011).
- [13] Slunjski M., A. Biłyk, K. Celer: *Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX®*, *Ochrona Środowiska*, **26**, (2), 11–14, (2004).