

Barbara Falkus, Agnieszka Handzlik

Wpływ wstępnego ozonowania na liczebność planktonu w wodzie ujmowanej dla wodociągu „Dzieńkowice”

W zbiornikach zaporowych w korzystnych warunkach temperatury, oświetlenia i stężenia substancji biogennej dochodzi do szybkiego rozwoju organizmów planktonowych [1], których oddziaływanie na jakość wody w naszych warunkach klimatycznych wiąże się również z określoną porą roku. W przypadku jezior problem glonów wystąpić może z całą ostrością w miesiącach letnich (czerwiec–wrzesień), kiedy określone rodzaje sinic planktonowych rozwijają się masowo, tworząc tzw. zakwity. W niektórych zbiornikach zaporowych glony mogą występować w dużych ilościach przez cały okres wegetacyjny, tj. od kwietnia do października [2]. Wzrost liczebności organizmów planktonowych powoduje pogorszenie parametrów fizyczno-chemicznych wody (BZT₅, ChZT, azot organiczny, sucha pozostałość, pH) [3]. Wpływ glonów na jakość wody może objawiać się nieprzyjemnym zapachem, smakiem, niepożądaną barwą i mętnością wody, a także zawartością substancji organicznych, na które składać się mogą węglowodany, kwasy organiczne, peptydy, aminokwasy, enzymy, antybiotyki i toksyny [4].

Badania wykazały, że właściwościami toksycznymi odznaczają się przede wszystkim niektóre sinice planktonowe, np. *Anabaena flos-aque*, *Aphanizomenon flos-aque*, *Microcystis aeruginosa*, *Gleotricha eochinuolata*, *Nostoc rivulare* [4]. Niektóre gatunki należące do bruzdnic (*Dinophyceae*) oraz haptofitów (*Haptophyceae*) również mogą wydzielać do wody związki toksyczne. Spożywanie wody zawierającej związki toksyczne wydzielane przez glony może prowadzić do zaburzeń funkcjonowania przewodu pokarmowego oraz wątroby, czemu często towarzyszą dreszcze, bóle mięśni, głowy oraz ogólne osłabienie organizmu [3]. Stąd też niezmiernie istotną sprawą jest stosowanie w zakładach wodociągowych właściwej technologii uzdatniania wody, mającej na celu zwalczanie uciążliwych organizmów planktonowych.

W celu uzyskania lepszych efektów oczyszczania wód zawierających organizmy planktonowe prowadzi się często wstępne chlorowanie. Jednak odporność organizmów planktonowych na działanie chloru jest na ogół bardzo duża, a stosowanie zwiększonych dawek chloru może pogorszyć właściwości smakowe wody. Ponieważ w procesie chlorowania wody może powstawać wiele produktów ubocznych, jak np. chlorofenole oraz trihalometany [5], dlatego też obecnie proponuje się stosowanie w układach uzdatniania wody wstępnego ozonowania w miejsce wstępnego chlorowania [6,7]. Ozon w procesie uzdatniania wody może być stosowany na różnych etapach procesu technologicznego, służąc przy tym różnym celom [8]. Najczęściej jest to pierwszy etap uzdatniania

wody, w którym stosuje się zwykle niskie dawki ozonu, przy krótkim czasie kontaktu (1+2 min), z uwagi na szybkość zachodzących reakcji. W tym układzie ozon resztkowy w wodzie występuje zazwyczaj w nikłych ilościach lub nie występuje w ogóle [9]. Ozonowanie wstępne ma na celu utlenienie związków żelaza i manganu, obniżenie intensywności barwy wody, poprawę smaku i zapachu wody, obniżenie potencjału tworzenia THM-ów, utlenienie związków nieorganicznych, np. cyjanów, siarczków, azotynów, ułatwienie mikroflokulacji, obniżenie liczebności glonów [10].

Proces eliminacji zawartych w wodzie substancji wymaga stosowania różnorodnych utleniaczy. Stopniowo w układach technologicznych uzdatniania wody proces wstępnego chlorowania ustępuje miejsca procesowi wstępnego ozonowania. Liczne badania dowiodły, że dopuszcza się dawkowanie środków utleniających do wody, z której usunięto prekursorzy kancerogenów. Ilość powstałych w wodzie substancji szkodliwych zależy od poziomu ich prekursorów oraz od dawki środka utleniającego i czasu kontaktu z utleniaczem [11].

Stosowanie ozonu w uzdatnianiu wody wynika przede wszystkim z jego silnych właściwości utleniających, umożliwiających rozkład wielu związków organicznych występujących w wodzie. Ozon wchodzi w reakcje z substancjami organicznymi poprzez bezpośrednie utlenianie substancji organicznych za pomocą cząsteczki O₃ lub pośrednio za pomocą produktów rozpadu, z których najbardziej aktywny chemicznie jest rodnik hydroksylowy OH[•]. Utlenianie bezpośrednie odgrywa istotną rolę przy usuwaniu z wody żelaza, manganu, barwy oraz mikrozanieczyszczeń [12]. Ozon zdecydowanie góruje nad chlorem oraz dwutlenkiem chloru pod względem zdolności do dezaktywacji bakterii, wirusów, grzybów oraz przetrwalników [13–15]. Tylko ozon pozwala na skuteczną dezaktywację takich organizmów jak *Giardia* lub *Cryptosporidium*. Wyniki wielu przeprowadzonych badań dowiodły, że wstępne ozonowanie poprawiło przebieg flokulacji, a co za tym idzie również efektywność procesów separacyjnych [16,17].

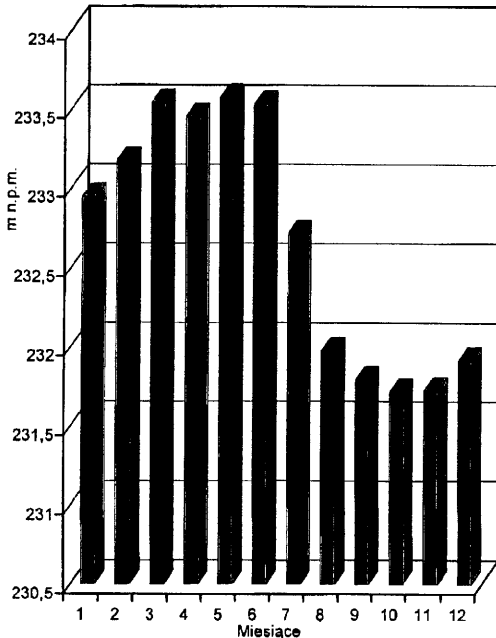
Celem badań opisanych w niniejszym artykule było określenie wpływu procesu wstępnego ozonowania na liczebność organizmów planktonowych w wodzie ujmowanej na potrzeby wodociągu „Dzieńkowice”. Stacja ozonowania, w której pracują ozonatory firmy Trailigaz (typ HP 900.4.18), zasilana jest powietrzem (2250 m³/h) i obsługuje zarówno ozonowanie wstępne (dawka 0,8+1,0 gO₃/m³) jak i ozonowanie pośrednie (dawka 0,5 gO₃/m³), po którym następuje proces sorpcji na granulowanym węglu aktywnym.

Badania nad wpływem wstępnego ozonowania na liczebność planktonu przeprowadzono od stycznia do grudnia 1997 roku. Do analiz pobierano próbki wody surowej oraz po wstępnym ozonowaniu dwa razy w miesiącu. Badania liczebności

organizmów planktonowych przeprowadzono w komorach Kolkwitza. Równolegle wykonywano pomiary temperatury wody, pH i mętności próbek wody. Śledzono również zmiany poziomu wody w zbiorniku „Dzieńkowice”.

Dyskusja wyników

Najwyższy poziom wody w zbiorniku „Dzieńkowice”, tj. około 233,5 m n.p.m., zanotowano w okresie od marca do czerwca 1997 r. Od lipca do listopada 1997 zaobserwowano stopniowe obniżanie się poziomu wody w zbiorniku o około 2 m (rys. 1).



Fys. 1. Zmiany poziomu wody w zbiorniku „Dzieńkowice” w 1997 r.

Obniżenie poziomu wody w zbiorniku wiąże się ze zwiększoną przez wodociąg „Dzieńkowice” produkcją wody w tym okresie. W zbiorniku zaporowym Dzieńkowice, w ciągu całego roku 1997, w którym prowadzono badania, dominowały organizmy fitoplanktonowe, a wśród nich głównie okrzemki, zielenice i sinice. Występował również, ale mniej licznie, zooplankton, przede wszystkim widłonogi, skorupiaki i orzęski. Pod względem klimatycznym rok ten należy zaliczyć do nietypowych, jeżeli chodzi o temperaturę powietrza i wody. Na zbiorniku długi okres czasu utrzymywała się stosunkowo dużej grubości tafla lodu. Utrzymująca się niska temperatura wody od stycznia do kwietnia miała wpływ na liczbę organizmów fitoplanktonu, która wahała się w granicach od 140 do 580 organizmów w 1 cm³ wody. Wśród fitoplanktonu występowały organizmy zaliczane do *Cryptophyceae* (*Cryptomonas* sp.), *Bacillariophyceae* (*Synedra ulna*, *Tabellaria* sp., *Asterionella formosa*) oraz nanoplankton.

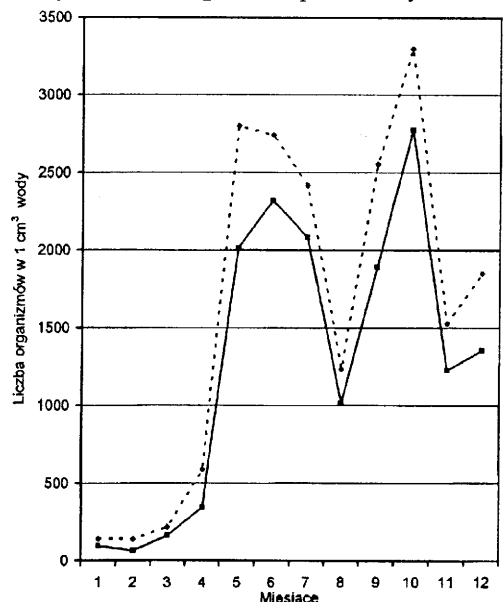
Na etapie wstępnego ozonowania zastosowana dawka 0,8 gO₃/m³ (od stycznia do połowy maja) spowodowała obniżenie liczebności fitoplanktonu średnio o 35% (tab. 1, rys. 2). W drugiej połowie maja nastąpiło gwałtowne ocieplenie i wzrost temperatury powietrza i wody, co wywołało istotny rozwój fitoplanktonu. Liczebność organizmów planktonowych od drugiej połowy maja do lipca utrzymywała się w granicach od 2800 do 3400 organizmów w 1 cm³ wody.

Wśród fitoplanktonu zaobserwowano organizmy zaliczane do *Chlorophyceae* (*Chlorella vulgaris*), *Bacillariophyceae* (*Asterionella formosa*, *Cyclotella* sp.), *Cyanophyceae* (*Gomphosphaenia* sp.).

Podwyższono wówczas dawkę ozonu do 1,0 gO₃/m³ w procesie wstępnego ozonowania wody surowej i włączono proces koagulacji. W efekcie stosowania wyższej dawki ozonu liczebność fitoplanktonu obniżyła się o 20% w stosunku do liczebności badanych organizmów w wodzie surowej. W obrazie fitoplanktonu zanotowano obecność *Chlorophyceae* (*Chlorella vulgaris*), *Bacillariophyceae* (*Asterionella formosa*) (tab. 1, rys. 2). Od sierpnia do połowy września liczebność badanych organizmów fitoplanktonowych zmniejszyła się do wartości 1200+1500 organizmów w 1 cm³ wody surowej. Ozon w dawce 1,0 gO₃/m³ obniżył również o 20% liczbę organizmów planktonowych, wśród których głównie dominowały *Dinophyceae* (*Ceratium* sp.), *Chlorophyceae* (*Chlorella* sp.). Od połowy września do końca grudnia 1997 w obrazie fitoplanktonu wody surowej stacji „Dzieńkowice” dominowały przede wszystkim *Bacillariophyceae* (*Fragilaria* sp.), a liczba organizmów planktonowych wahała się w granicach od 2500 do 4500 organizmów w 1 cm³ wody surowej. W procesie wstępnego ozonowania dawka 1,0 gO₃/m³ spowodowała obniżenie o 20% liczby organizmów planktonowych, w porównaniu z liczbą fitoplanktonu w wodzie surowej (tab. 1, rys. 2).

W pracy [5] stwierdzono, iż przy liczebności fitoplanktonu 7+9 tys. organizmów w 1 cm³ zastosowanie optymalnej dawki ozonu 3+5 gO₃/m³, przy czasie kontaktu 10+15 min, powoduje ich zniszczenie w około 83%. Włączenie procesu ozonowania w ciąg technologiczny stacji uzdatniania wody może prowadzić do pojawienia się w wodzie uzdatnionej niepożądanych produktów ubocznych, takich jak bromoform, dibromochlorometan, bromodichlorometan, bromiany. Stężenie tych związków zależy od stężenia początkowego bromków oraz od zawartości związków organicznych w wodzie, a także od dawki ozonu, czasu kontaktu ozonu z wodą oraz stężenia ozonu pozostałego w wodzie [18].

W związku z powyższym należy dążyć do zminimalizowania dawki ozonu i czasu kontaktu [11]. Najbardziej korzystne były niewielkie dawki ozonu, tj. 0,5+1,5 gO₃/m³, stosowane podczas wstępnego ozonowania oraz 2+3 gO₃/m³ podczas ozonowania pośredniego [12]. Zwiększenie dawek ozonu mogło powodować pogorszenie przebiegu koagulacji. W procesie technologicznym stacji „Dzieńkowice” przy ozonowaniu wstępnym również nie podwyższano dawki ozonu powyżej 1,0 gO₃/m³, pomimo iż działanie tej dawki obniżyło liczebność organizmów planktonowych średnio o 20%.



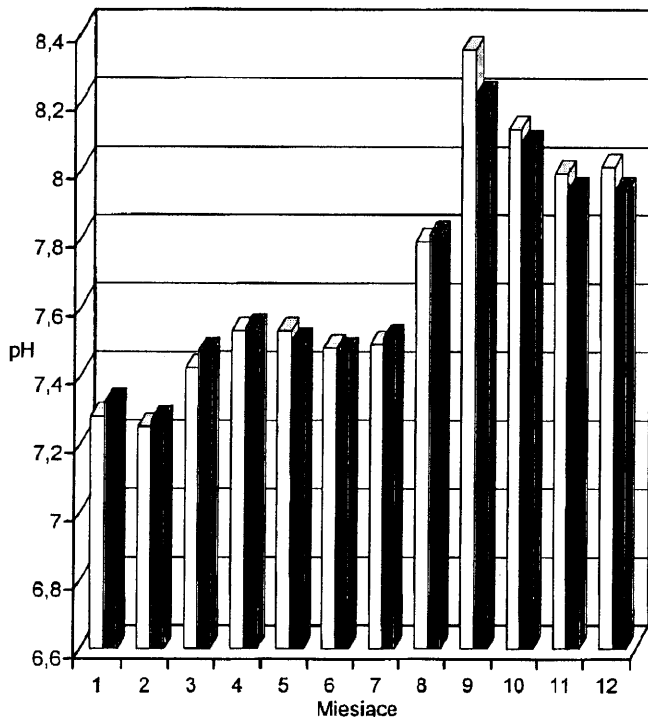
Fys. 2. Zmiany liczebności organizmów fitoplanktonowych w wodzie surowej (linia przerywana) i wstępnie ozonowanej (linia ciągła)

Tabela 1. Liczba organizmów planktonowych w 1 cm³ badanej wody w 1997 r. (w nawiasach liczba organizmów dominujących)

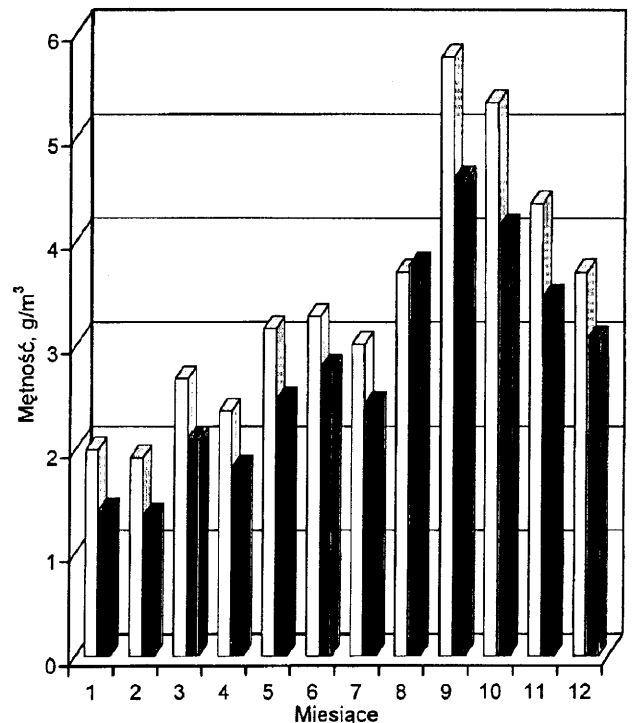
Miesiąc	Woda surowa	Woda wstępnie ozonowana
Styczeń	137 (41 kryptofity, 40 okrzemki) 141 (57 nanoplankton)	75 (31 okrzemki) 96 (52 nanoplankton)
Luty	149 (76 nanoplankton, 42 kryptofity) 142 (72 nanoplankton, 43 kryptofity)	62 (38 nanoplankton) 66 (41 nanoplankton)
Marzec	313 (77 kryptofity, 63 nanoplankton) 217 (86 nanoplankton, 41 okrzemki)	195 (54 nanoplankton, 33 okrzemki) 164 (112 nanoplankton, 40 okrzemki)
Kwiecień	307 (94 okrzemki, 84 nanoplankton) 588 (440 okrzemki)	226 (60 nanoplankton, 43 okrzemki) 346 (282 okrzemki)
Maj	528 (427 okrzemki) 2801 (1564 zielenice, 1096 okrzemki)	381 (254 okrzemki) 2016 (1620 zielenice, 350 okrzemki)
Czerwiec	3037 (1740 zielenice, 1040 okrzemki) 2740 (1864 zielenice, 787 okrzemki)	2416 (1080 zielenice) 2320 (1115 zielenice)
Lipiec	3380 (1428 okrzemki, 922 sinice, 761 zielenice) 2416 (1350 okrzemki, 442 zielenice, 312 sinice)	2646 (976 okrzemki, 714 sinice, 674 zielenice) 2085 (1240 okrzemki, 442 zielenice, 280 sinice)
Sierpień	1520 (625 dinifity, 355 sinice, 248 kryptofity) 1237 (425 sinice, 335 zielenice, 170 kryptofity, 100 dinifity)	1230 (518 dinifity, 312 sinice, 160 kryptofity) 1018 (350 sinice, 256 zielenice, 120 kryptofity, 80 dinifity)
Wrzesień	1368 (685 sinice, 405 zielenice, 215 okrzemki) 22554 (1100 okrzemki, 710 zielenice, 540 sinice)	1128 (575 sinice, 380 zielenice, 170 okrzemki) 1893 (751 okrzemki, 510 sinice, 459 zielenice)
Październik	4579 (3320 okrzemki, 315 sinice, 212 kryptofity, 146 dinifity) 3298 (350 sinice, 302 zielenice, 250 okrzemki, 180 kryptofity,)	3539 (2740 okrzemki, 220 sinice, 160 kryptofity, 130 dinifity) 2774 (2134 okrzemki, 326 sinice, 149 zielenice, 116 kryptofity)
Listopad	2748 (2106 okrzemki, 226 zielenice, 187 sinice, 120 kryptofity) 1527 (1342 okrzemki, 66 kryptofity)	2268 (1825 okrzemki, 177 zielenice, 123 sinice, 85 kryptofity) 1229 (1124 okrzemki, 54 kryptofity)
Grudzień	1394 (1196 okrzemki, 94 kryptofity, 75 zielenice) 1853 (1620 okrzemki, 62 kryptofity, 59 zielenice)	1227 (1084 okrzemki, 82 kryptofity, 50 zielenice) 1355 (1230 okrzemki, 55 kryptofity, 43 zielenice)

Ozon w różnym stopniu oddziałuje na różne gatunki fitoplanktonu. Niezwykle odporne na działanie ozonu okazały się okrzemki (*Asterionella formosa*, *Fragillaria sp.*), które dominowały wśród badanego fitoplanktonu wody ujmowanej przez wodociąg „Dzieńkowice”. Ściany komórkowe okrzemek składają się z pektyny wysyczonej krzemionką, tworzącej skorupkę krzemionkową. Występują również gatunki okrzemek, w których zewnętrzna warstwa pektyny pozbawiona jest krzemionki i ma konsystencję galaretowatą. W związku z powyższym stopień oddziaływania ozonu będzie uzależniony od tego, czy u danego gatunku *Bacillariophyceae* zewnętrzna

skorupka jest obecna czy nie. Pozostałe organizmy fitoplanktonu (*Chlorophyceae*, *Cyanophyceae*) są bardziej podatne na działanie ozonu, gdyż stanowią naturalne biokoloidy. Organizmy te mają niewielki ciężar właściwy i obdarzone są w wodzie ujemnym ładunkiem elektrycznym [19]. Ozon niszczy ściany komórek glonów oraz wywołuje dalszy rozkład związków organicznych powstałych w wyniku tego działania, przyczyniając się do tego, że stają się łatwiej usuwalne w procesach koagulacji, flotacji i filtracji [13,20]. Wyniki badań sugerują, iż ozon w niewielkich dawkach atakuje aktywne miejsca na błonie komórkowej, a jej modyfikacja prowadzi do destabilizacji komórek i poprawy przebiegu flokulacji.



Rys. 3. Zmiany pH wody surowej (pola jasne) i wstępnie ozonowanej (pola ciemne)



Rys. 4. Zmiany mętności wody surowej (pola jasne) i wstępnie ozonowanej (pola ciemne)

Reakcja ozonu z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie powoduje zmniejszenie utlenialności, BZT₅, zawartości węgla organicznego, a także pH [3] (rys.3). Mętność wody mogą powodować zawiesiny glonów, substancje koloidalne pochodzące z zawartości wewnątrzkomórkowej obumarłej masy glonowej rozkładanej przez bakterie lub obecne w wodzie drobno dyspergowane zawiesiny mineralne. Stosowana dawka ozonu w procesie wstępnego ozonowania stacji „Dzieckowice” obniżyła również średnio o 21% mętność wody surowej badanej w miesiącach od stycznia do grudnia 1997 r. (rys.4). W świetle obecnych badań, skuteczne podwyższenie efektywności usuwania mikro-zanieczyszczeń z wody można uzyskać poprzez wspomaganie ozonowania działaniem H₂O₂ oraz promieniowaniem UV [12]. Na stacji uzdatniania wody „Dzieckowice” stosuje się procesy ozonowania i sorpcji na węglu aktywnym. Współdziałanie tych procesów pozwala na efektywne usunięcie z wody mikro-zanieczyszczeń i zapewnia wysoką jakość wody dostarczanej do sieci wodociągowej.

Podsumowanie

Analizując oddziaływanie wstępnego ozonowania w procesie uzdatniania wody na liczebność organizmów planktonowych stwierdzono, iż stosowana dawka 0,8-1,0 gO₃/m³ obniżyła średnio o 20% liczbę organizmów fitoplanktonowych. Efekt wstępnego ozonowania uzależniony był od liczebności organizmów planktonowych w 1 m³ wody surowej. Ponadto ozon w różnym stopniu oddziaływał na różne gatunki fitoplanktonu. Nieco bardziej odporne wydają się być okrzemki *Bacillariophyceae* (*Asterionella formosa*, *Fragillaria sp.*), które dominowały wśród badanego fitoplanktonu wody surowej ze zbiornika „Dzieckowice”. Jednak zwiększenie dawki ozonu mogło spowodować pogorszenie przebiegu koagulacji. Jeżeli użycie ozonu jest niezbędne, to powinno się dążyć do zminimalizowania jego dawki i czasu kontaktu. Zastosowanie na stacji „Dzieckowice” w procesie uzdatniania wody ozonowania wstępnego i pośredniego oraz sorpcji na węglu aktywnym pozwala na efektywne usunięcie z wody wszelkich organizmów planktonowych i mikro-zanieczyszczeń.

LITERATURA

1. Z. KAJAK: Eutrofizacja jezior. PWN, Warszawa 1979.
2. K. STARMACH, S. WRÓBEL, K. PASTERNAK: Hydrobiologia. PWN, Warszawa 1976.
3. R. GOŁDYN: Organizmy wodne i ich wpływ na jakość ujmowanej wody. Mat. st. podtyp. Najnowsze rozwiązania w technologii uzdatniania wody oraz analityki organicznych zanieczyszczeń wody, cz. I, Poznań 1997.
4. A. JANKOWSKI: Glony źródłem mikro-zanieczyszczeń wód powierzchniowych ujmowanych przez wodociągi komunalne – na przykładzie sinicy *Oscillatoria rubescens*. Zesz. Naukowe IGK, Warszawa 1973.
5. A. JODŁOWSKI: Usuwanie fitoplanktonu w procesach uzdatniania wód powierzchniowych. Ochrona Środowiska, 1991, nr 3(44), ss. 15–17.
6. B. M. SAUNIER, R. E. SELLEK, R. R. TRUSSELL: Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. Journal AWWA, 1983, pp. 239–246.
7. D. GRASSO, W. J. WEBER Jr.: Ozone-induced particle destabilization. Journal AWWA, 1988, Vol. 80, pp. 73–81.
8. J. AEPPLI, P. DYER-SMITH: Ozonation and granular activated carbon filtration: The solution to many problems. Proc. of the First Australasian Conference of the International Ozone Association, Sydney 1996, pp. 145–156.
9. J. AEPPLI, P. DYER-SMITH, J. PLUMRIDGE: Stosowanie ozonu w praktyce uzdatniania wody w Wielkiej Brytanii. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 23–28.
10. T. BARKER, P. DYER-SMITH, J. BOERE: Optimising ozone and GAC in potable water treatment. IWSA, Hong Kong 1996.
11. Z. ŁEPKOWSKI: Miejsce procesu ozonowania w układach uzdatniania wody. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3 (66), ss. 29–31.
12. J. WĄSOWSKI: Nowe osiągnięcia w technologii ozonowania wody. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1992, nr 10, ss. 243–245.
13. A. K. BIŃ: Ozonowanie wody basenowej. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1997, nr 1, ss. 19–24.
14. N. K. HUNT, B. J. MARINAS: Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone. Water Res., 1997, Vol. 31, No. 6, pp. 1355–1362.
15. T. OKOUCHI, M. GOI, T. NISHIMURA, S. ABE, T. MURAKAMI: *Nocardia* scum suppression technology by ozone addition. Water Science and Technology, 1996, Vol. 34, No. 3–4, pp. 283–290.
16. V. BOISDON, M. M. BOURBIGOT, F. NOGUERIA, D. WILSON, J. LEWIS: Combination of ozone and flotation to remove algae. Conf. proc., IWSA, Zürich 1994, pp. 217–228.
17. W. C. BECKER, C. R. OMELIA: Ozone oxalic acid and organic matter molecular weight – Effects on coagulation. Ozone-Science & Engineering, 1996, Vol. 18, No. 4, pp. 311–324.
18. U. OLSIŃSKA, K. KUŚ: Uboczne produkty ozonowania wód zawierających bromki. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 33–38.
19. A. JODŁOWSKI: Ozon jako środek wspomagający koagulację. Ochrona Środowiska, 1996, nr 12(61), ss. 8–13.
20. D. L. WIDRIG, K. A. GRAY, K. S. MCAULIFFE: Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: Monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS. Water Research, 1996, Vol. 30, No. 11, pp. 2621–2632.

The Effect of Pre-Ozonation on the Number of Plankton Organisms in Untreated Water: A Case Study

The object under study is the Water Treatment Plant Dzieckowice (Upper Silesia). The treatment train includes pre-ozonation as one of the unit processes, so it seemed worthwhile to investigate how the ozone dose affected the count of plankton organisms. Thus, an ozone dose ranging between 0.8 and 1.0 gO₃/m³ was able to reduce phytoplankton by about 20%. The efficiency of the pre-ozonation process depended on the number of plankton organisms in untreated water, and varied

from one species to another. The diatoms *Bacillariophyceae* (*Asterionella formosa*, *Fragillaria sp.*), which dominated in the feed, were found to be quite resistant to the ozone dose applied. However, the increase of the ozone dose had an adverse effect on the course of the coagulation process. Thus, whenever there is a need to include pre-ozonation into the treatment train, the ozone dose and the time of contact should be as low as possible.