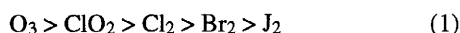


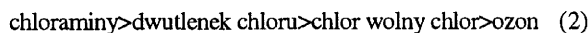
Edward Zbieć, Jan R. Dojlido

Uboczne produkty dezynfekcji wody

Za mechanizm warunkujący efektywność dezynfekcji wody uważa się utlenienie lub zniszczenie ścian komórek, łącznie z konsekwencjami wewnątrzkomórkowej dezintegracji oraz dyfuzję do wnętrza komórek i zakłócenie ich procesów życiowych. Aby dezynfekcja była skuteczna, czynnik dezynfekujący musi spełniać te wymagania [1]. Dezynfekcja wody metodami chemicznymi polega na dawkowaniu do niej silnych utleniaczy, takich jak chlor, podchloryn sodu, dwutlenek chloru, chloraminy, ozon, brom i jod. Wartości normalnych potencjałów redoks (Eh) pozwalają uszeregować środki dezynfekcyjne według malejącej zdolności utleniającej:



Im większy jest potencjał utleniający dezynfektanta, tym większa jest jego zdolność do utleniania domieszek lub zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych obecnych w wodzie. Potencjałowi utleniającemu nie odpowiadają ściśle właściwości bakteriobójcze dezynfektanta, ponieważ zależą one również od jego właściwości dyfuzyjnych, jak np. możliwości penetracji przez błonę komórkową niszczonego organizmu. Stabilność i czas efektywnego działania dezynfekującego różnych utleniaczy maleje następująco [2]:



W praktyce do dezynfekcji wody wodociągowej stosuje się chlor i jego związki oraz ozon. Ostatnio, w celu zmniejszenia ilości ubocznych produktów dezynfekcji, zamiast wody chlorowej zaczyna stosować się dwutlenek chloru (ClO_2) bądź chloraminy powstające w chlorowanej wodzie zawierającej azot amonowy. W wypadku stosowania ozonu, charakteryzującego się małą trwałością, do wody po ozonowaniu należy dodawać dezynfektanty chlorowe. Środki chemiczne stosowane do dezynfekcji charakteryzują się równocześnie silnymi właściwościami dezynfekcyjnymi, jak i utleniającymi. Dlatego też w czasie dezynfekcji wód zawierających substancje organiczne i nieorganiczne równoległe przebiegają procesy niszczenia mikroorganizmów patogennych oraz przemiany związków organicznych i nieorganicznych. Większość produktów utleniania nieorganicznych składników wody najczęściej nie pogarsza jakości zdrowotnej wody, natomiast bardzo dużo produktów reakcji związków organicznych z dezynfektantami ma właściwości toksyczne, mutagenne i teratogenne.

Metody analityczne

Olbrzymi postęp w rozwoju chemii analitycznej umożliwił zidentyfikowanie oraz oznaczenie ilościowe wielkiej liczby ubocznych produktów dezynfekcji wody. To z kolei, wraz

z badaniami biologicznymi, wpłynęło na znaczną modyfikację procesów uzdatniania wody. Do oznaczeń organicznych produktów ubocznych dezynfekcji używa się najczęściej chromatografii gazowej na kolumnach kapilarnych. Metodą chromatografii gazowej oznacza się około 20% analizowanych związków organicznych, głównie lotnych. Pozostałe 80% związków o małej lotności lub niskiej trwałości termicznej oznacza się metodą chromatografii cieczowej kolumnowej lub cienkowarstwowej. Jako detektorów w chromatografii gazowej używa się najczęściej detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) oraz detektora wychwytu elektronów (ECD), szczególnie czułego na związki halogenoorganiczne. Inne detektory o specyficznym działaniu używane są rzadziej. Jednym z trudnych problemów występujących podczas analizy mieszanin różnych związków jest ich identyfikacja. Dużą pomocą jest tutaj połączenie chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym lub detektorem na podczerwień. Najbardziej pomocnym urządzeniem jest ostatnio opracowany detektor emisji atomowej, który umożliwia analizę każdego pierwiastka oddzielnie, a zatem i wyznaczenie sumarycznego wzoru badanego związku chemicznego, co zapewnia jego jednoznaczną identyfikację. Czułość tych detektorów wobec halogenów porównywalna jest z czułością detektora wychwytu elektronów (ECD). Dokładny opis metod analitycznych można znaleźć w pracach [3,4]. Do analizy nieorganicznych produktów ubocznych dezynfekcji coraz częściej stosuje się chromatografię jonową [5]. Próbki do analizy przygotowuje się w różny sposób. Do często używanych metod należą:

- wstrzykiwanie próbek wody bezpośrednio na kolumnę przez specjalny dozownik,
- ekstrakcja ciecz–ciecz niepolarnym rozpuszczalnikiem,
- sorpcja na sorbentach stałych (SFE),
- sorpcja na specjalnie preparowanych włóknach, które są następnie bezpośrednio wprowadzane do dozownika (SPME),
- analiza fazy nadpowierzchniowej związków lotnych i średniolotnych metodą statyczną i dynamiczną,
- ekstrakcja w stanie nadkrytycznym.

W analityce mikrozanieczyszczeń należy rozróżnić dwa kierunki. Pierwszy, w którym analitycy dążą do identyfikacji oraz oznaczenia ilościowego wielu nowych ubocznych produktów dezynfekcji. Prace te wymagają stosowania bardzo kosztownej aparatury i są bardzo czasochłonne. Drugi – bardzo ważny – kierunek ma na celu opracowanie metod kontroli stężeń związków chemicznych już znanych, ale które decydują o sposobie prowadzenia procesu uzdatniania wody, a więc służą do kontroli procesu technologicznego. Ten kierunek, intensywnie obecnie rozwijany, prowadzi do uproszczenia aparatury, jej miniaturyzacji i znacznego potania. Czas analizy może być więc maksymalnie skrócony. Możliwe jest już także przeprowadzenie analizy grupy związków organicznych w ciągu kilkunastu sekund [6].

Uboeczne produkty chlorowania wody

Najbardziej rozpowszechnioną i najtańszą metodą dezynfekcji wody jest chlorowanie za pomocą chloru gazowego. W zakładach o niewielkim zużyciu chloru stosuje się ponadto podchloryn sodu (NaOCl) lub wapno chlorowane (CaClOCl). Chlorowanie wody stosuje się również w technologii oczyszczania wody do wspomaganego procesu koagulacji, unieszkodliwiania planktonu podczas jego zakwitów, obniżenia zawartości azotu amonowego, a także do utlenienia związków żelaza, manganu, siarkowodoru oraz siarczków. Chlorowanie może być stosowane także do obniżenia intensywności barwy wody, przy czym mechanizm tego procesu nie został dotychczas wyjaśniony.

Podczas reakcji chloru ze związkami organicznymi chlor może być przyłączony do cząsteczki związku organicznego, a także może działać utleniająco. Dlatego też w czasie chlorowania powstają liczne produkty uboczne dezynfekcji, takie jak trihalometany, kwasy halogenooctowe, halogenoketony, halogenonitryle, trichlorobenzeny, trichlorofenole oraz hydroksyfurany.

W procesie chlorowania powstają olbrzymie ilości halogenowych związków organicznych. Sumaryczne ich stężenie określane jest symbolem AOX (absorbowalne halogenowe związki organiczne). Związki te można dodatkowo podzielić na lotne (LAOX) oraz nielotne (NAOX) [7]. Do lotnych należą np. dichlorometan, chloroform, dichlorobromometan, dibromochlorometan, bromoform, tetrachlorometan i szereg innych. Do nielotnych chlorowanych związków organicznych zalicza się haloaketyny, haloacetonitryle, halopochodne kwasów karboksylowych (najczęściej kwasu octowego – HAA), haloaldehydy, ftalany, aminy i wiele związków aromatycznych. Do związków o bardzo dużej toksyczności należą 3-chloro-4(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon, zwany MX. Związek ten – niedawno wykryty w chlorowanych wodach – jest przedmiotem licznych badań [8]. Bardzo duża grupa wielocząsteczkowych związków organicznych nie została dotychczas zidentyfikowana.

W celu obniżenia stężenia ubocznych produktów chlorowania stosuje się:

- inne utleniacze, takie jak ozon i dwutlenek chloru,
- usuwanie z wody substancji organicznych (prekursorów) przed procesem utleniania,
- modyfikowanie procesu chlorowania poprzez dodatek amoniaku (chloraminowanie),
- adsorbowanie powstałych halogenów na filtrach węglowych.

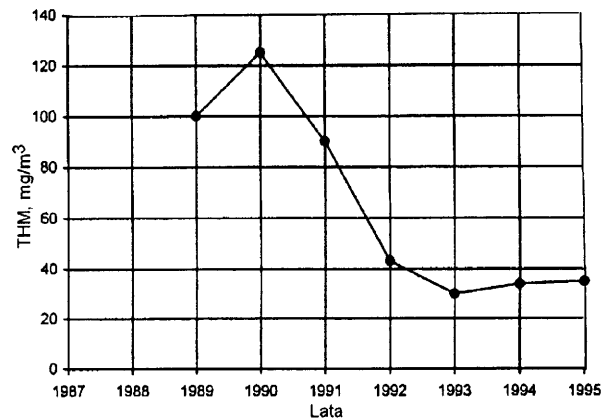
Trihalometany

Najlepiej poznaną dotychczas grupą ubocznych produktów chlorowania są trihalometany (THM), które powstają wraz z innymi związkami chloroorganicznymi, takimi jak chlorofenole, znacznie pogarszając właściwości organoleptyczne wody. Głównymi zidentyfikowanymi związkami chloroorganicznymi są chloroform (CHCl_3), bromodichlorometan (CHBrCl_2), dibromochlorometan (CHBr_2Cl) i bromoform (CHBr_3). Spośród tych czterech związków w największych stężeniach występuje chloroform. Bromowe pochodne związków organicznych powstają w wodach zawierających bromki, które pod wpływem chloru ulegają utlenieniu do jonów podbromianowych, łatwo reagujących z substancjami organicznymi. Prekursorami THM są głównie kwasy humusowe, chlorofil „a”, metabolity organizmów wodnych, alifatyczne hydroksykwasy, kwasy mono-, di- i trikarboksylowe oraz aromatyczne kwasy karboksylowe [9]. Czynniki wpływającymi na wydajność

reakcji są czas kontaktu z chlorem, pH, temperatura, dawka chloru oraz stężenie i rodzaj prekursorów. Im gorsza jest jakość wody podawanej chlorowaniu, tym więcej powstaje szkodliwych THM. Akademia Nauk Stanów Zjednoczonych uznała haloformy za substancje rakotwórcze [10].

W latach osiemdziesiątych w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie i kilku państwach europejskich pod nadzorem Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych [11] przeprowadzono szerokie badania nad występowaniem trihalometanów w wodzie do picia. Okazało się, że ich stężenia mieściły się w granicach od 1 do 100 mg/m^3 , natomiast maksymalne i średnie zawartości poszczególnych halometanów wynosiły odpowiednio: dla chloroformu – 331 i 21 mg/m^3 , dla bromodichlorometanu – 116 i 6 mg/m^3 , dla dibromochlorometanu – 100 i $1,2 \text{ mg/m}^3$ oraz dla bromoformu – 150 i $0,2 \text{ mg/m}^3$. W Polsce badania takie prowadzono w różnych ośrodkach, m.in. w Poznaniu, Gdańsku, Warszawie i Zielonej Górze [12–17] (tab.1).

Na podstawie badań przeprowadzonych przez ostatnie 15 lat można stwierdzić, że w Polsce wysokie stężenie trihalometanów zaobserwowano w Warszawie na Wodociągu Północnym, gdzie stężenia chloroformu w roku 1990 dochodziły do 76 mg/m^3 , a sumaryczne stężenie trihalometanów było bliskie 100 mg/m^3 . Podobnie było w kilku innych miastach, m.in. w Gorzowie Wielkopolskim, Katowicach, Łodzi i Wrocławiu, natomiast w pozostałych miastach stężenia chloroformu były bliskie normy (30 mg/m^3). Badania te – na przykładzie Wodociągu Północnego w Warszawie – pokazały niezwyklej postęp, jako dokonał się w dziedzinie uzdatniania wody (rys.1).



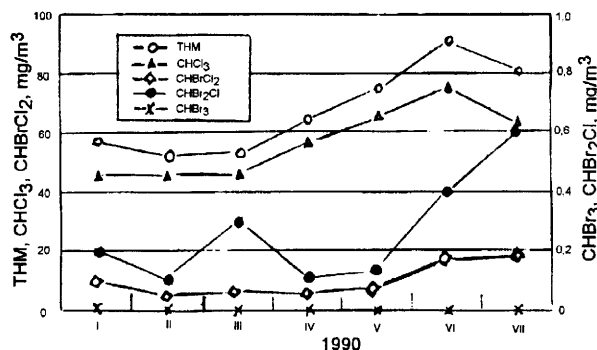
Rys. 1. Stężenia THM w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym w Warszawie (wartości średnie w latach 1989–1995)

Jak widać w tabeli 1 oraz na rysunku 1, stężenie trihalometanów spadło kilkakrotnie z ponad 100 mg/m^3 do około 30 mg/m^3 . Efekt ten został spowodowany zmianą w technologii uzdatniania, rezygnacją z chlorowania wstępnego i wprowadzeniem ozonowania, co umożliwiło zmniejszenie sumarycznej dawki chloru z około $14 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ do około $3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. Dawka ozonu wynosiła w tym czasie $3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [16]. Sumaryczne stężenie trihalometanów w wodzie dostarczanej do miasta z Wodociągu Północnego w 1990 r. zmieniało się sezonowo, przy czym najniższe było zimą (ok. 50 mg/m^3), a najwyższe w sezonie letnim (ok. 90 mg/m^3) (rys.2).

Trihalometany zawierają głównie CHCl_3 (83,7%), CHCl_2Br (15,4%) i CHClBr_2 (0,9%), natomiast bromoform (CHBr_3) albo w ogóle nie występuje lub też pojawia się w ilościach zbliżonych do granicy wykrywalności ($>>1,0\%$). W czasie badań prowadzonych w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Warszawie nad zdolnością powstawania trihalometanów oraz ich zawartością podczas uzdatniania

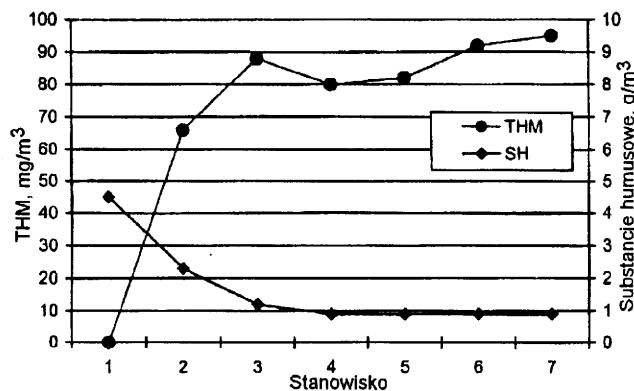
Tabela 1. Stężenia THM w wodach wodociągowych, mg/m³

Miasto	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	Suma THM	Pozycja literatury
Gdańsk (1994)	0,1+24,8	nw+12,7	nw+1,2	nw+1,1	0,1+39,8	[12]
Gorzów Wielkopolski (1982)	0,3+82,0	0,6+2,5	nw	nw	0,9+84,5	[13]
Katowice (1982)	5,5+129,0	1,2+5,0	nw	nw	6,7+134,0	[13]
Kraków (1982)	6,0+55,5	0,4+5,6	nw	nw	6,4+61,1	[13]
Łódź (1982)	14,0+110,0	0,6+4,5	nw	nw	14,6+114,5	[13]
Poznań (1996)	41,6+28,6	0,5+5,0	nw+2,5	nw+5,0	5,1+41,0	[14]
Warszawa, Wod. Centr. (1982)	16,6+37,0	0,6+12,5	nw	nw	17,2+49,5	[13]
Warszawa, Wod. Płn. (1990)	46,0+76,0	5,2+15,4	0,1+2,4	nw	51,3+93,8	[15]
Warszawa, Wod. Płn. (1995)	2,4+25,1	1,3+8,7	0,3+1,7	nw	4,0+35,5	[16]
Wrocław (1982)	8,0+74,0	0,6+8,7	nw	nw	8,6+82,7	[13]
Zielona Góra (1982)	15,0+53,0	3,8+12,5	nw	nw	18,8+65,5	[13]
Zielona Góra (1997)	46,3+53,4	4,1+5,2	nw	nw	50,4+58,6	[16]



Rys. 2. Stężenia THM w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym w Warszawie (1990)

wody w Wodociągu Północnym (1990 r.) stwierdzono, że stężenie trihalometanów ciągle wzrastało od momentu pierwszego chlorowania aż do wprowadzenia jej do sieci, pomimo spadku stężenia substancji humusowych (rys.3). W sieci nie zaobserwowano wzrostu stężenia THM, pomimo długiego czasu kontaktu substancji humusowych z chlorem.



Rys. 3. Stężenia THM i substancji humusowych w czasie uzdatniania wody w Wodociągu Północnym w Warszawie oraz w sieci (19-06-1990)

Kwasy halogenoocetowe

Kwasy halogenoocetowe (*haloacetic acid* – HAA) powstają w procesie chlorowania wody. Substancje organiczne występujące w wodzie (głównie substancje humusowe), określane jako prekursorzy HAA, ulegają przemianom pod wpływem chloru, tworząc kwasy halogenoocetowe, głównie kwasy chloroocetowe. Kwasy halogenoocetowe stanowią drugą istotną grupę związków powstających podczas chlorowania wody. Niektóre z nich, np. kwas dichloroocetowy i trichloroocetowy, są również uznane za rakotwórcze. Głównymi przedstawicielami tej grupy są następujące

kwasy: chloroocetowy (CH₂ClCOOH – MCAA), bromoocetowy (CH₂BrCOOH – MBAA), dichloroocetowy (CHCl₂COOH – DCAA), trichloroocetowy (CCl₃COOH – TCAA), dibromoocetowy (CHBr₂COOH – DBAA). Stwierdzono, że w wodzie występują także następujące kwasy: tribromoocetowy (CBr₃COOH – TBAA), bromochloroocetowy (CHBrClCOOH – BCAA), dibromochloroocetowy (CBr₂ClCOOH – DBCAA), dichlorobromoocetowy (CCl₂BrCOOH – DCBAA).

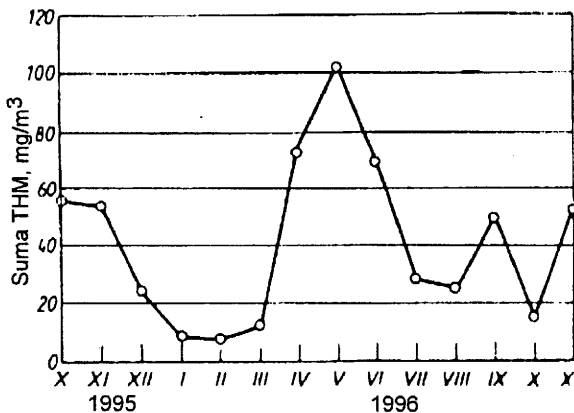
Zawartość kwasów haloocetowych badano w dwudziestu wodach do picia w Holandii [18]. Ich obecność stwierdzono tylko w wodach uzyskanych z ujęć powierzchniowych, natomiast nie występowały one w wodach pochodzących z ujęć podziemnych. Stężenia kwasów haloocetowych wynosiły od 0 do 14,7 mg/m³, przy czym najczęściej występującym związkiem był kwas dibromoocetowy, natomiast formy bromowane sięgały do 65% całkowitej zawartości HAA. Stężenia indywidualnych HAA w wodach do picia z dwudziestu wodociągów w Holandii były następujące: DCAA – 0,2+3,0 mg/m³, DBAA – 0,1+6,5 mg/m³, MBAA – 0,1+0,5 mg/m³, DCBAA – 0,1+1,7 mg/m³, BCAA – 0,1+2,5 mg/m³, DBCAA – 0,2+1,6 mg/m³, TCAA – 0,1+1,4 mg/m³, TBAA – 0,3+2,1 mg/m³.

Przebadano także zawartość kwasów HAA w 35 stacjach uzdatniania wody w stanie Utah (USA) [19]. Średnie stężenie HAA w wodzie uzdatnionej wynosiło 17,3 mg/m³, natomiast w sieci wodociągowej stężenie HAA wzrastało (wartości były bliskie 7-dobowemu testowi potencjału tworzenia). Najwyższe wartości HAA wystąpiły latem i jesienią, a malały zimą i wiosną, przy niskich temperaturach. W procesie chlorowania wody powstają różne kwasy, nie tylko HAA. Zidentyfikowano kwasy alifatyczne od octowego (C₂) do oktanosanowego (C₂₈) [20]. Stwierdzono obecność w wodach wielu aromatycznych kwasów karboksylowych. Zaobserwowano występowanie takich kwasów, jak chlorobutenoesowy, tetrachloropentenoosowy, chlorobenzeosowy, 2,4-dichlorofenyloocetowy i inne.

Badania zawartości kwasów haloocetowych w wodzie z Wodociągu Północnego w Warszawie

W Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Warszawie przeprowadzono badania kwasów haloocetowych w wodzie z Wodociągu Północnego w Warszawie. Woda ujmowana jest z Zalewu Zegrzyńskiego, zawierającego znaczne stężenia substancji humusowych. Woda po takich procesach technologicznych jak ozonowanie, koagulacja, filtracja i chlorowanie dostarczana jest do północnych części Warszawy. Badania zawartości kwasów haloocetowych oraz innych parametrów związanych z powstawaniem HAA przeprowadzono w latach 1995 i 1996 [21].

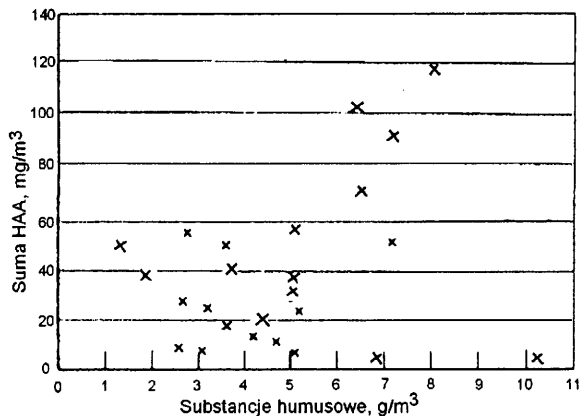
W wodzie surowej, pobieranej z Zalewu Zegrzyńskiego, stwierdzono bardzo małe (śladowe) stężenia HAA, a często były to wartości niewykrywalne. Ozonowanie wody spowodowało bardzo mały przyrost zawartości HAA. Bardzo często nie obserwowano nawet żadnego wzrostu ich stężenia. Po chlorowaniu wody zaobserwowano istotny przyrost zawartości kwasów haloctowych, przy czym gwałtowny wzrost ich stężenia nastąpił już po pierwszym chlorowaniu w Wieliszewie, a kolejny – po drugim chlorowaniu w Białolece. W sieci wodociągowej, gdzie również w wodzie występował chlor i była możliwość powstawania kwasów, sytuacja kształtowała się różnie, w zależności od rodzaju kwasu. Wzrost zawartości HAA w sieci zaobserwowano dla kwasów chlorooctowego, bromooctowego i dibromooctowego. Zawartość kwasu trichlorooctowego w sieci utrzymywała się na podobnym poziomie jak po chlorowaniu w Białolece, a w wypadku kwasu dichlorooctowego zaobserwowano spadek jego zawartości w sieci. Dla sumy kwasów wystąpił mały spadek zawartości w sieci, w stosunku do wody bezpośrednio po chlorowaniu. Analizując skład powstałych kwasów haloctowych stwierdzono, że największy udział miał kwas dichlorooctowy (44%), a następnie kwas trichlorooctowy (40%). Znacznie mniejsze były stężenia kwasu monochlorooctowego (12%), natomiast stężenia kwasów bromooctowego i dibromooctowego były niskie i wynosiły po około 2%. Stężenia powstających kwasów haloctowych zmieniały się w czasie, w zależności od pory roku (rys.4).



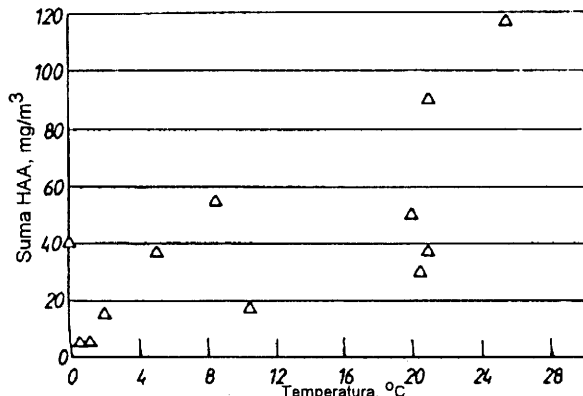
Rys. 4. Zmiany stężeń sumy HAA w wodzie uzdatnionej na terenie miasta

Najniższe wartości wykryto w okresie zimy (styczeń, luty, marzec), kiedy to suma HAA wynosiła około 10 mg/m³, natomiast najwyższe wartości wystąpiły w maju i czerwcu (suma HAA osiągała wartość 100 mg/m³ (rys.4). Wiosną i jesienią stężenia kwasów były mniejsze, suma HAA mieściła się w zakresie 20+50 mg/m³. Zmiana stężeń poszczególnych kwasów w czasie była różna, ale charakter zmian był taki sam, jak dla sumy kwasów. Przeanalizowano charakter tych zmian na tle innych składników wody i procesów uzdatniania. W wodzie surowej oznaczono następujące parametry charakteryzujące zawartość substancji organicznych – potencjalnych prekursorów HAA: barwę wody, ChZT, absorbancję w UV, zawartość ogólnego węgla organicznego i rozpuszczonego węgla organicznego oraz zawartość substancji humusowych. Stwierdzono pewną zależność, która wskazywała, że przy większych zawartościach materii organicznej (prekursorów) powstawało więcej kwasów haloctowych (rys.5).

W maju i czerwcu, gdy wystąpiły najwyższe stężenia HAA, zawartości materii organicznej w wodzie surowej były najwyższe. Zaobserwowano bardzo istotną zależność stężeń powstałych kwasów haloctowych od temperatury wody surowej (rys.6).

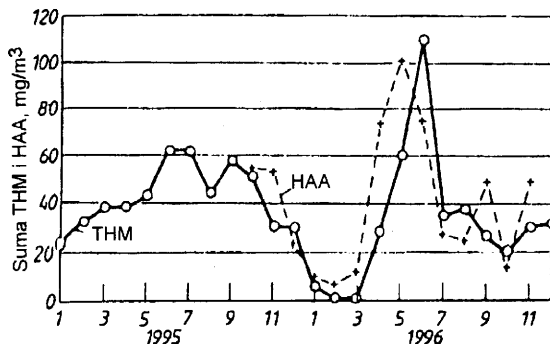


Rys. 5. Zależność stężeń sumy HAA od stężeń substancji humusowych



Rys. 6. Zależność stężeń sumy HAA od temperatury ujmowanej wody

Przy niskich temperaturach (styczeń, luty, marzec) powstawały niewielkie ilości kwasów, natomiast przy wysokich temperaturach wody surowej (20 °C w maju i czerwcu) wystąpiły najwyższe stężenia HAA. Można stąd wnioskować, że reakcja powstawania kwasów jest istotnie zależna od temperatury wody i że zachodzi pełniej w wyższych temperaturach. Analizując wpływ dawki chloru i ozonu na powstawanie HAA nie stwierdzono istotnej zależności, chociaż zaobserwowano pewną tendencję zmian. W czasie występowania wysokich stężeń HAA stosowano podwyższone dawki chloru. Równocześnie z danymi o zawartości kwasów haloctowych dysponowano informacją o zawartości trihalometanów w wodzie uzdatnionej. Stwierdzono zadziwiająco zgodność zmian stężeń w czasie (rys.7).



Rys. 7. Stężenia sumy THM i HAA w wodzie uzdatnionej (dane THM z Wodociągu Północnego)

Przy wysokich stężeniach THM występowały wysokie stężenia HAA, a przy niskich zawartościach THM małe zawartości HAA. Świadczyć to może o istnieniu tych samych powodów powstawania THM i HAA w wodzie poddanej dezynfekcji, a tymi powodami są głównie prekursorzy organiczne i temperatura wody.

Uboczne produkty ozonowania

W praktyce wodociągowej ostatnich lat obserwuje się stałą tendencję do eliminowania chloru, który stosuje się najczęściej tylko w końcowym etapie uzdatniania wód powierzchniowych do dezynfekcji, natomiast coraz szerzej stosuje się ozon, i to na różnych etapach uzdatniania wody [22]. Ozon stosowany jest do ozonowania wstępnego przed koagulacją, która ma na celu:

- obniżenie intensywności barwy wody,
- utlenienie związków nieorganicznych, np. cyjanków, siarczków, azotynów, związków żelaza i manganu,
- poprawę smaku i zapachu wody,
- ułatwienie mikroflokulacji,
- obniżenie potencjału tworzenia THM i innych związków chloroorganicznych,

- zaspokojenie niezwłocznego zapotrzebowania na ozon,
- obniżenie liczebności glonów.

Zwykle stosuje się dawkę około 1 gO₃/m³ wody przy czasie kontaktu 1+2 min. Ozonowanie końcowe stosowane jest po procesie koagulacji i filtracji. Ma ono na celu:

- dezynfekcję wody,
- utlenienie związków organicznych, np. fenoli, detergentów, pestycydów, związków kompleksowych (EDTA – kwas etyleno-diamino-tetraoctowy, NTA – kwas aminotriooctowy),
- przemianę zanieczyszczeń do postaci biodegradowalnej,
- obniżenie dawek reagentów wymaganych do ochrony sieci wodociągowych,
- obniżenie stężenia rozpuszczonego węgla organicznego w wypadku połączenia ozonowania z sorpcją na granulowanym węglu aktywnym lub filtracją powolną.

Można stosować również dodatkowo nadtlenek wodoru w celu przyspieszenia usuwania pestycydów lub innych trwałych

związków organicznych. Dawki ozonu nie przekraczają zwykle 4 gO₃/m³ wody, przy czasie kontaktu 4 min. Ozon reaguje z zanieczyszczeniami wody wg dwóch mechanizmów, tj. poprzez ich bezpośrednie utlenienie lub poprzez reakcję reaktywnych rodników powstałych z rozkładu O₃.

Pierwszy mechanizm oparty o bezpośrednie utlenienie jest selektywny. Podlegają mu dwuwartościowe związki żelaza i manganu, siarkowodor oraz związki organiczne zawierające grupy olefinowe. Drugi mechanizm (pośredni poprzez rodniki) jest mało selektywny. Rodniki reagują ze wszystkimi związkami organicznymi zawierającymi wiązania nienasycone. W wyniku tej reakcji powstają nadtlenciki, aldehydy, ketony, kwasy alifatyczne, H₂O₂ i inne produkty pośrednie. Podczas badań pilotowych nad ozonowaniem wody z rzeki Mississipi zidentyfikowano kilkanaście aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych [23], które również były wykryte wcześniej podczas ozonowania kwasów humusowych [26] (tab.2). Zestawione w tabeli produkty uboczne oznaczono ilościowo, a ich stężenia zawarte były w granicach od 5 µg/m³ do 3 mg/m³. Zmianę stężeń aldehydów podczas uzdatniania wody powierzchniowej w jednym z wodociągów miejskich w Stanach Zjednoczonych przedstawiono w tabeli 3 [24]. Wyniki podobnych badań przeprowadzonych w Wodociągu Północnym w Warszawie zestawiono w tabeli 4 [15].

W wodzie surowej zawierającej tylko formaldehyd (tab.3), po końcowym ozonowaniu stwierdzono znaczne ilości aldehydów, tj. formaldehydu, acetaldehydu, pentanolu i glioksalu oraz metyloglioksalu w granicach 10+30 mg/m³. Pozostałe aldehydy występowały w znacznie mniejszych ilościach 3+4 mg/m³. Stężenie większości aldehydów wyraźnie wzrosło wraz ze wzrostem dawki ozonu (ozonowanie wstępne i końcowe). Filtracja i późniejsze chloraminowanie obniżyły wyraźnie tylko stężenie pentanolu, heptanolu, glioksalu i metyloglioksalu, natomiast stężenia pozostałych aldehydów w zasadzie się nie zmieniły.

Tabela 2. Uboczne produkty ozonowania wody powierzchniowej

Aldehydy	Ketony	Kwasy karboksylowe	Inne produkty
Formaldehyd Acetaldehyd Propanal Butanal Pentanal Heksanal Heptanal Octanal Nonanal Decanal Benzaldehyd Glioksal Glioksal metylu	Aceton Keton metyloetylowy 3-Metylo-2-butanon Keton metylopropyloowy 2-Heksanon 3-Heksanon 3-Metylocyklopentan 6-Metylo-5-hepten-2-on Heptadecadienon Glioksal dimetylowy	Kwas 2-metylopropionowy Kwas pentanokarboksylowy Kwas 2-metylopentanokarboksylowy Kwas t-butylomaloinowy karboksylowy Kwas benzeosowy Kwas heksadecakarboksylowy	Benzoacetonitril

Tabela 3. Aldehydy tworzące się po różnych etapach uzdatniania wody powierzchniowej, mg/m³

Związek	Woda					
	surowa	po dawkowaniu KMnO ₄	po ozonowaniu wstępnym	po chloraminowaniu	po ozonowaniu końcowym	po filtracji i chloraminowaniu
Formaldehyd	3,2	3,0	18,1	16,0	28,3	25,4
Acetaldehyd	nd	nd	3,2	5,1	9,7	9,5
Propanal	nd	nd	2,2	nd	2,7	2,6
Butanal	nd	nd	4,2	3,0	4,1	3,1
Pentanal	nd	nd	7,4	9,7	15,2	4,8
Heptanal	4,6	3,6	9,2	nd	3,7	2,3
Glioksal	nd	nd	5,9	7,4	13,0	nd
Metyloglioksal	nd	nd	7,3	15,8	28,3	nd

Tabela 4. Stężenie aldehydów po różnych etapach uzdatniania wody w Wodociągu Północnym w Warszawie (18-11-1998), mg/m³

Związek	(1)	(2)	(3)
Formaldehyd	1,05	16,1	15,7
Acetaldehyd	0,97	26,0	25,1
Heptanal	0,50	20,0	27,1
Benzaldehyd	0,16	2,1	4,3
Glioksal	0,41	11,7	12,1
Metyloglioksal	0,52	24,1	20,3

(1) woda surowa, (2) woda po ozonowaniu i pulsatorach, (3) woda po filtrach

Wyniki badań przeprowadzone na Wodociągu Północnym (tab.4) wskazują, że woda surowa zawierała też tylko formaldehyd. Po wstępnym ozonowaniu powstawały aldehydy w zbliżonych ilościach 12+26 mg/m³ oprócz benzaldehydu, którego powstawało znacznie mniej, tj. 2,1 mg/m³. Filtracja wody na filtrach pospiesznych w zasadzie nie wpływała na zmianę stężeń aldehydów.

Ozon obniża intensywność barwy wód powodowaną przez rozpuszczone kwasy humusowe, lecz tylko nieznaczna część kwasów humusowych ulega całkowitemu utlenieniu. Większość przekształca się w inne niskocząsteczkowe związki organiczne, które są słabo zabarwione. W czasie ozonowania następuje na ogół poprawa smaku i zapachu wody [26]. Związki chemiczne nadające wodzie zapachy ziemiste, apteczne, rybne, pleśni itp. ulegają rozkładowi. Powstają natomiast inne o przyjemniejszym zapachu, np. owocowym. Łączy się to z powstaniem niektórych aldehydów [27].

Ozon reaguje z wieloma związkami organicznymi, które ulegają niemal całkowitemu rozkładowi, przekształcając się w szereg innych związków. Z ozonem reagują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, detergenty, fenole, pestycydy fosforo- i azotorganiczne. Dla przykładu, reakcja rozkładu fenolu z ozonem powoduje powstanie chydrochinonu, pirakatechiny, kwasu mueonikowego, aldehydu maleinowego, kwasu maleinowego, kwasu fumarowego, kwasu szczawowego, kwasu glioksalowego, glioksalu i kwasu mrówkowego. Pestycydy chloroorganiczne oraz ropopochodne są odporne na działanie ozonu [28].

Ozon utlenia zawarte w wodzie mikrozanieczyszczenia, zarówno nieorganiczne jak i organiczne. Cyjanki utleniane są do wodorowęglanów i azotu, siarkowodor do siarczanów, azotyny do azotanów itp. Ozonowanie wody zawierającej bromki i znaczne ilości produktów organicznych prowadzi do powstawania bromoformu i bromianów. Powstają również kwasy bromoocetowe i bromoacetonitryle [28], które stwarzają poważne zagrożenie dla zdrowia. Chlorowanie wody uprzednio ozonowanej powoduje z reguły powstawanie niższych stężeń haloformów.

Tabela 5. Uboczne produkty chlorowania wody dwutlenkiem chloru

Kwasy karboksylowe	Związki zawierające chlor	Inne związki
Butanokarboksylowy Pentanokarboksylowy Heksanokarboksylowy Heptanokarboksylowy 2-Etyloheksanokarboksylowy Oktanokarboksylowy Nonanokarboksylowy Dekanokarboksylowy Undekanokarboksylowy Tridekanokarboksylowy Tetradekanokarboksylowy Heksanokarboksylowy 2-Tert-butylomaleinowy 2-Etylo-3-metylomaleinowy Benzoesowy	1,1,3,3-Tetrachloro-2-propanon (1-Chloroetylo)dimetylobenzen	Ketony: 2,3,4-Trimetylocyklohept-2-en-1-on 2,6,6-Trimetylo-2-cykloheksen-1,4-dion Estry: Ester dioktylowy kwasu heksenedikarboksylowego Związki aromatyczne: 3-Etylostyren 2-Etylostyren Etylobenzaldehyd Naftalen 2-Metylnaftalen 1-Metylnaftalen

Uboczne produkty chlorowania dwutlenkiem chloru

Dwutlenek chloru – obok ozonu – jest coraz częściej stosowany do dezynfekcji lub utleniania zamiast chloru gazowego. Używany jest już niemal w 500 zakładach wodociągowych w Stanach Zjednoczonych. Wytwarza niewielkie ilości ubocznych produktów dezynfekcji, nie tworzy trihalometanów [29]. Dwutlenek chloru (ClO₂), ze względu na swoje właściwości wybuchowe, wytwarzany jest na miejscu w zakładach wodociągowych. Najczęściej jest wytwarzany z chlorku sodu (NaClO₂) i kwasów solnego lub siarkowego. Można go również otrzymywać w reakcji chlorku sodu z chlorem. Dwutlenek chloru stosuje się do:

- obniżenia intensywności barwy wody,
- poprawy jej smaku i zapachu,
- obniżenia liczebności glonów, co ułatwia koagulację,
- utlenienia wielu związków organicznych i nieorganicznych.

W czasie badań pilotowych nad oczyszczaniem wody rzecznej w zakładach wodociągowych Evansville (Ind., USA) [30] stosowano dwutlenek chloru oraz dwutlenek chloru i chlor do wtórnego chlorowania. Zidentyfikowane produkty uboczne zestawiono w tabeli 5. Stwierdzono brak powstawania THM, niemal wszystkie związki zawierały w swoich strukturach tlen (kwasy karboksylowe, ketony, estry). Znaleziono jedynie dwa związki chlorowane i kilka związków aromatycznych. W porównaniu z chlorowaniem jest to bardzo niewiele [30], gdzie stwierdzono 3+5-krotnie większą liczbę półproduktów, a w literaturze opisano ponad 300 produktów ubocznych chlorowania, w tym 200, które zawierają chlor lub brom. Gdy chlor był zastosowany do drugiego chlorowania po dwutlenku chloru, wówczas pojawiło się znacznie więcej chlorowych i bromowych pochodnych organicznych, w tym haloacetonitryle, haloacetonitryle, haloacetonitryle, haloaldehydy i inne związki haloorganiczne, oprócz wykrytych już poprzednio kwasów karboksylowych (tab.6). Ponieważ związki haloorganiczne powstają pod działaniem chloru jako drugiego dezynfektanta, zamiast chloru należy stosować chloraminę lub dwutlenek chloru.

Zamiana chloru na dwutlenek chloru w wodociągach w Bremie spowodowała znaczne obniżenie stężeń powstających halometanów. Podczas chlorowania chlorem gazowym w dawkach 0,5+5,0 gCl₂/m³ powstawały trihalometany w stężeniach 22,7+127,9 mg/m³, natomiast po zastosowaniu dwutlenku chloru w dawkach w tych samych ilościach powstawały trihalometany w stężeniach 0,8+2,2 mg/m³. Stwierdzono ponadto, że podczas działania czystego ClO₂ (bez Cl₂ i NaOCl) na kwasy humusowe powstawały tylko kwasy karboksylowe, a nie trihalometany.

Tabela 6. Uboczne produkty chlorowania wody dwutlenkiem chloru i chlorem

Kwasy karboksylowe	Haloalkany	Inne związki
Butanokarboksylowy	Bromodichlorometan	Haloketony:
Pentanokarboksylowy	Dibromochlorometan	1,1,1-Trichloro-2-propanon
Heksanokarboksylowy	Bromoform	1-Bromo-1,1-dichloro-2-propanon
Heptanokarboksylowy	Chlorotribromometan	1,1,3,3-Tetrachloro-2-propanon
2-Etyloheksanokarboksylowy	Tetrachlorobutan	1,1,1,3,3-Pentachloro-2-propanon
Oktanokarboksylowy		2-Chlorocykloheksanon
Nonanokarboksylowy		Haloacetonitryle:
Dekanokarboksylowy		Dibromochloroacetonitryl
Undekanokarboksylowy		Dibromoacetonitryl
Tridekanokarboksylowy		Haloaldehydy:
Tetradekanokarboksylowy		Dichlorobutanal
Heksanokarboksylowy		Inne związki halogenowe:
2-Tert-butylomaleinowy		1-Chloroetanoloctan
2-Etylo-3-metyloaleinowy		3-Bromopropyl-chlorometyleter
Benzoowy		1,4-Dichlorobenzen
		2-Metyl-3,3-dichloropropenyl-dichlorometyl-eter
		1-Chloroetyl-dimetylbenzen

Tabela 7. Powstawanie trihalometanów pod działaniem mieszaniny ClO₂ i Cl₂ w wodzie zawierającej bromki (mg/m³)

W/W	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr	THM
0/5	57,8 ± 1,6	12,9 ± 1,1	46,4 ± 1,2	428,4 ± 12,5	549,4 ± 3,4
1/5	6,7 ± 0,7	6,5 ± 0,4	25,9 ± 0,8	383,3 ± 13,8	422,3 ± 4,8
5/5	5,9 ± 0,9	3,3 ± 0,8	14,4 ± 0,7	365,4 ± 12,1	389,0 ± 7,6
10/5	5,1 ± 0,4	2,0 ± 0,5	7,5 ± 0,3	234,1 ± 13,2	248,6 ± 2,3
15/5	5,1 ± 0,4	2,1 ± 0,3	6,6 ± 1,1	181,1 ± 11,7	194,9 ± 4,6

Stężenie kwasów humusowych 2,0 g/m³, stężenie bromków 5,0 g/m³, pH=6,7, temp. 25°C, czas 24h

Stosowany w wodociągach techniczny ClO₂ zawiera zawsze pewne ilości wolnego chloru, dlatego też w wodzie podczas stosowania ClO₂ powstają pewne ilości związków halogenoorganicznych. Podczas badań laboratoryjnych nad działaniem ClO₂ na wodę zawierającą kwasy humusowe stwierdzono [31], że nie tworzyły się trihalometany, jednak po dodaniu do wody bromków, ClO₂ utleniał bromki do bromowodoru, który reagując z kwasami humusowymi tworzył THM, w tym głównie bromoform. Natomiast podczas działania mieszaniny ClO₂ i Cl₂ na wodę, która nie zawierała bromków, powstawały THM (najwięcej chloroformu), a w obecności bromków powstawały wszystkie cztery podstawowe pochodne trihalometanów (tab. 7). Należy podkreślić wpływ światła na przebieg reakcji haloformowej, gdyż naswietlanie sprzyja przebiegowi reakcji haloformowej.

W obecności ClO₂ w wodzie powstają również chloryny (ClO₂⁻) i chlorany (ClO₃⁻) w stężeniach zależnych od warunków procesu technologicznego. Mogą one powodować patologiczne zmiany we krwi, anemię i methemoglobinemię. Dwutlenek chloru reaguje z różnymi związkami organicznymi zawartymi w wodzie, tworzy aldehydy, z fenolem daje kwasy karboksylowe [28], nie reaguje natomiast z nasyconymi węglowodorami alifatycznymi. Dwutlenek chloru, a właściwie kwas podchlorowy, w reakcji z alkenami daje chlorohydryny, aldehydy oraz alfa-chloro- i alfa-nienasycone ketony. Dotychczas bardzo mało wiadomo o szkodliwości produktów reakcji ClO₂ z zanieczyszczeniami wody.

Podsumowanie

Do dezynfekcji wody we współczesnych instalacjach wodociągowych stosuje się głównie chlor, dwutlenek chloru i ozon. Chemikalia te są silnymi utleniaczami, dlatego też są również często stosowane jako czynnik technologiczny. Podczas dezynfekcji chemikalia te reagują z mikrozanieczyszczeniami wody tworząc szkodliwe dla zdrowia – często

kancerogenne – uboczne produkty dezynfekcji. Stosunkowo najmniej tych produktów powstaje podczas dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru i ozonem. Dlatego też obserwuje się obecnie ogólnosiwiatową tendencję do eliminowania chloru gazowego i zastępowanie go ozonem i dwutlenkiem chloru. Należy jednak zaznaczyć, że dotychczas nie zidentyfikowano wszystkich produktów ubocznych, jakie tworzą ozon i dwutlenek chloru w wodzie oraz ich właściwości toksycznych.

LITERATURA

1. J. M. MONTGOMERY: Water treatment principles and design. A Wiley and Sons, Inc., Intersci. Publ., New York 1985.
2. J. C. HOFF, E. E. GELDREICH: Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants. Journal AWWA, 1981, No. 1, pp. 40.
3. Z. WITKIEWICZ: Podstawy chromatografii. WNT, Warszawa 1995.
4. J. BARTULEWICZ, J. GAWŁOWSKI, E. BARTULEWICZ: Pobieranie i przygotowywanie próbek do analizy zanieczyszczeń organicznych metodami chromatografii. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1996.
5. R. MICHALSKI: Oznaczanie bromianów i innych nieorganicznych anionów w wodach techniką chromatografii jonowej. Mat. symp. „Problemy analitycznego oznaczania substancji rakotwórczych w wodach”, PZH, Warszawa 1997, ss. 70–78.
6. Micro-GC Gas Chromatograph. Varian Chrompack. IMGW, Warszawa 1999.
7. J. R. DOJLIDO: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
8. J. NAWROCKI: Struktura i własności związku mutagennego MX, zidentyfikowanego w wodzie pitnej. Ochrona Środowiska, 1992, nr 2–3(46–47), ss. 11–24.
9. J. C. MORRIS, G. McKAY: Formation of halogenated organics by chlorination of water supplies. US EPA, Washington 1975.
10. National Academy of Science: Epidemiological studies of cancer frequency and certain organic constituents of drinking water – a review of recent literature published and unpublished, Washington DC 1979.

11. J. M. SYMONS et al.: Treatment techniques for controlling trihalo-methanes in drinking water. *Journal AWWA*, 1975, No. 67, p. 634.
12. M. BIZIUK: Metody izolacji i oznaczania lotnych związków chlo-roorganicznych oraz wybranych pestycydów w wodach naturalnych i uzdatnionych. *Rozprawa hab.*, Gdańsk 1994.
13. S. BIŁOZOR, P. WIŚNIEWSKI, M. ADAMCZEWSKA: Występowanie trójhalemetanów w wodzie niektórych wodociągów w Polsce. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 1982, nr 56, ss. 203–205.
14. M. ADAMCZEWSKA, J. SIEPAK: Metodyczne aspekty oznaczania trihalometanów w wodach pitnych. *Mat. symp. „Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach”*, PZH, Warszawa 1997, ss. 110–120.
15. J. R. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Materiały nie publikowane. IMGW, Warszawa 1990.
16. B. MISZTAK: Historia i technologia wodociągów warszawskich. *Mat. sesji „Osiągnięcia i nowe rozwiązania techniczne w zakresie wodociągów i kanalizacji w m. st. Warszawie”*, MPWiK, Warszawa 1996, ss. 31–65.
17. Z. HRYNKIEWICZ: Zmiana zawartości mikrozanieczyszczeń w wodzie w czasie jej oczyszczania i przesyłania. *Mat. konf. „Ujmowanie i uzdatnianie wód”*, PZITS, Zielona Góra 1997, ss. 99–107.
18. R. I. B. PETERS, C. ERKELENS, E. W. B. LEER, L. GLAN: The analysis of halogenated acetic acids in Dutch drinking water. *Wat. Res.*, 1990, No. 4, pp. 473–477.
19. E. NIEMINSKI, S. CHAUDHURI, P. LAMOREAUX: The occurrence of DBPs in Utah drinking waters. *Journal AWWA*, 1993, No. 9, pp. 98–105.
20. E. De LEER, J. DAMSTE, C. ERKELENS, L. GALAN: Identification of intermediates leading to chloroform and C-4 diacids in the chlorination of humic acids. *Environ Sci. Technol.*, 1985, No. 19, pp. 512–522.
21. J. R. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Kwasy halogenooctowe w wodzie do picia. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1998, nr 5, ss. 221–225.
22. 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.
23. S. D. RICHARDSON, A. D. THRUSTON, T. W. PATERSON, B. W. LYKINS: Multispectral identification of ozonation by-products in drinking water. *Proc. conf. "Mass Spectrometry and Allied Topics"*, Atlanta 1995.
24. W. H. GLAZE, H. S. WEINBERG: Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water. *AWWA Res. Foundation*, Denver 1993, pp. 13–18.
25. W. H. GLAZE, M. KOGA, D. CANCELILA: Ozonation byproducts. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Water Environ. Sci. Technol.*, 1989, No. 23(7), p. 838.
26. B. THORELL, H. BOREN, A. GRIMVAL, A. NYSTROMA: Characterization and identification of odour compounds in ozonated water. *Water Sci. Technol.*, 1992, No. 2, p. 139.
27. J. NAWROCKI, J. KALKOWSKA: Ozonation by-products and their analysis. *Pol. Journal of Environ. Study*, 1995, No. 4, p. 5.
28. S. BIŁOZOR: Silne utleniacze w technologii uzdatniania wody i uboczne produkty ich stosowania. *Gosp. Wodna*, 1985, nr 12, s. 285.
29. D. GATES: Personal communication. Vulcan Chemical Technologies, Inc., Sacramento, Calif.
30. S. D. RICHARDSON, A. D. THRUSTON, T. W. COLLETTE: Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection by-products in drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, No. 28, pp. 592–599.
31. J. WEN LI, Z. YU, X. CAI, M. GAO, F. CHAO: Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide. 1996, No. 10, pp. 2371–2376.

By-Products of Water Disinfection

Three oxidants have found wide acceptance in water disinfection—chlorine, chlorine dioxide and ozone. Of these, chlorine has been preferred for the past decades. Unfortunately, chlorine has the inherent disadvantage of reacting with the micropollutants present in the water to produce derivatives of the halogen group, which are all cancerogenic or mutagenic compounds. Thus, in order to overcome the problem of chlorine derivative formation, the use of ozone as disinfectant has become more and more frequent. But it soon became obvious that the reaction of ozone with water pollutants yielded equally hazardous products, mostly carbonyl derivatives and bromoacetonitriles. Although ozone is a strong biocide, it is seldom used singly because of its

instability. The most frequent use of ozone as disinfectant is in combination with chlorine or chlorine dioxide, which, again leads to the formation of a number of toxic by-products. The mechanisms that govern the production of these toxic species or are responsible for their toxicity have not been satisfactorily explained yet. The authors of the present paper provide a detailed account of the chemical compounds produced in a variety of Poland's waterworks in the course of the disinfection process. Particular consideration is given to the water treatment plants of the city of Warsaw, where use is made of chlorine, ozone and chlorine dioxide as disinfectants. Presented are also the potentialities for determining the by-products in potable water.