

Agata Dąbrowska, Jacek Nawrocki

Powstawanie aldehydów pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w uzdatnianiu wody

Chlor, dwutlenek chloru i ozon należą do grupy popularnych utleniaczy stosowanych w uzdatnianiu wody. Każdy z nich jest odpowiedzialny za powstawanie niepożądanych ubocznych produktów dezynfekcji wody. W wypadku stosowania chloru, najczęściej opisywane i najlepiej rozpoznane są trihalometany, dwutlenek chloru odpowiedzialny jest za powstawanie chlorynów i chloranów, a najsilniejszy z tej grupy utleniacz - ozon – jest odpowiedzialny za powstawanie w wodzie kwasów karboksylowych i aldehydów [1–4]. Produkty ozonowania są jednak zwykle usuwane z wody w procesie filtracji przez biologicznie aktywne złoża węglowe.

Chlor i dwutlenek chloru odpowiedzialne są również za powstawanie organicznych produktów ubocznych – aldehydów, które powstają pod wpływem reakcji tych utleniaczy z substancjami humusowymi zawartymi w uzdatnianej wodzie. Najczęściej identyfikowanymi związkami karbonyłowymi, powstającymi w wodzie po dezynfekcji, są formaldehyd, acetaldehyd, glioksal i metyloglioksal. Formaldehyd, przedostający się do organizmu ludzkiego poprzez układ oddechowy, jest czynnikiem kancerogennym, natomiast acetaldehyd, glioksal i metyloglioksal są podejrzane również o powodowanie chorób nowotworowych układu oddechowego i pokarmowego [5,6]. Aldehydy mogą być przyczyną zmian właściwości organoleptycznych wody. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. określa najwyższe dopuszczalne stężenia ubocznych produktów dezynfekcji [7]. Wśród aldehydów normowane są tylko formaldehyd na poziomie 50 mg/m^3 oraz trichloroacetaldehyd na poziomie 10 mg/m^3 . Podobne wytyczne zalecane są przez Światową Organizację Zdrowia (WHO), chociaż dopuszczalne stężenie formaldehydu w wodzie ustalono na poziomie znacznie wyższym – 900 mg/m^3 [6]. Rozporządzenie Ministra Zdrowia [7] nie normuje zawartości dwutlenku chloru w wodzie do picia. Ponieważ ilość powstających chlorynów na ogół odpowiada $50\pm 70\%$ dawki dwutlenku chloru, a stężenie chlorynów jest ograniczone w wodzie na poziomie $0,2 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, można oszacować maksymalną dawkę dwutlenku chloru na poziomie około $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ [8]. We wcześniejszych pracach wykazano, że dwutlenek chloru reaguje z substancjami organicznymi naturalnie obecnymi w wodzie tak długo, jak długo oba te składniki pozostają w kontakcie [12,15]. Dlatego też dawka dwutlenku chloru $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ może być niewystarczająca do skutecznej dezynfekcji wody wówczas, gdy woda zawiera wysokie stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO). W wypadku stosowania chloru, polskie przepisy sanitarne określają zawartość chloru wolnego, oznaczonego w punkcie czerpalnym u konsumenta, na poziomie $0,1\pm 0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ [7].

Ze względu na możliwość powstawania niepożądanych produktów ubocznych dezynfekcji wody należy przede wszystkim:

- usunąć we wcześniejszych procesach uzdatniania wody ewentualne prekursory niepożądanych produktów ubocznych dezynfekcji,
- dokładnie określić dawki utleniaczy.

W niniejszej pracy porównano zdolności chloru, dwutlenku chloru i ozonu do tworzenia aldehydów w różnych rodzajach wód, przy czym we wszystkich badanych wodach stwierdzono pojawienie się aldehydów. Należy podkreślić, że pojawianiu się aldehydów, produktów ubocznych utleniania substancji organicznych, towarzyszy zwykle powstawanie kwasów karboksylowych, bardzo łatwo biodegradowalnych związków organicznych [15].

Część doświadczalna

Badania przeprowadzono dla następujących rodzajów wód naturalnych:

- woda infiltracyjna po usunięciu związków żelaza i manganu (ujęcie wody dla Poznania w Mosinie),
- woda powierzchniowa z rzeki Bogdanki,
- woda podziemna po usunięciu związków żelaza i manganu (głębokość studni 4 m).

Aldehydy oznaczono stosując proces derywatywacji przy pomocy *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminy (PFBOA) i zidentyfikowano techniką chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD, FISON Instruments GC8000, kolumna Rtx-5MS, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). Zastosowana technika analityczna pozwoliła na osiągnięcie wykrywalności aldehydów na poziomie ng/dm^3 .

Dwutlenek chloru i chlor zostały dostarczane ze Stacji Uzdatniania Wody w Mosinie, a ich stężenia określono metodą jodometryczną [9], natomiast dwutlenek chloru i chlor pozostały oznaczono spektrofotometrycznie przy pomocy spektrofotometru HACH DR/4000U. Ozon wyprodukowano w aparacie OZOMATIC SWO 30 (z tlenu pozyskanego z generatorów PSA lub SORBIO). Ogólny węgiel organiczny oznaczono na aparacie LAB-TOC (Pollution and Process Monitoring Ltd., Wielka Brytania).

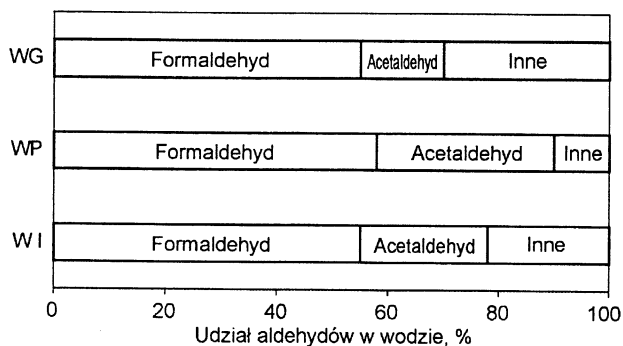
Dyskusja wyników

We wszystkich badanych rodzajach wód oznaczono zawartość ogólnego węgla organicznego oraz stężenia aldehydów przed wprowadzeniem utleniaczy. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, najwyższe średnie stężenie aldehydów wystąpiło w wodzie powierzchniowej pobranej z rzeki Bogdanki. Woda ta charakteryzowała się również najwyższą zawartością

Tabela 1. Średnia zawartość aldehydów i ogólnego węgla organicznego w badanych wodach

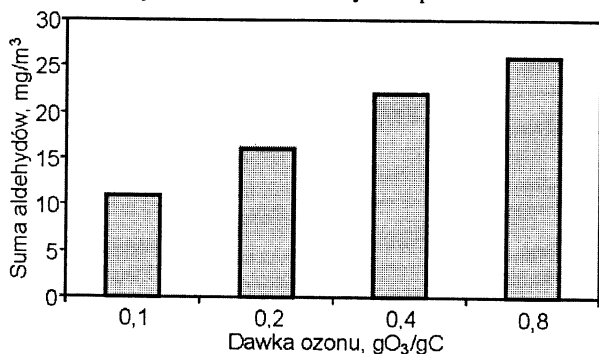
Rodzaj wody	Aldehydy mg/m ³	OWO gC/m ³
Infiltracyjna	5,6	5,00
Powierzchniowa	13,4	6,35
Podziemna	10,0	2,75

ogólnego węgla organicznego, przy czym nie stwierdzono wyraźnej korelacji pomiędzy stężeniem aldehydów i OWO w próbkach wody surowej. Wykazano, że wśród zidentyfikowanych aldehydów najczęściej pojawiło się formaldehydu i acetaldehydu, a ich suma wynosiła średnio około 80% całkowitej ilości zidentyfikowanych aldehydów (rys. 1). Potwierdza to wcześniejsze doświadczenia autorów, że są to dwa najczęściej identyfikowane w środowisku aldehydy, które występują nawet w wodach o tzw. specjalnej czystości (tzn. bez zanieczyszczeń organicznych), przeznaczonych do prac laboratoryjnych [10–12].

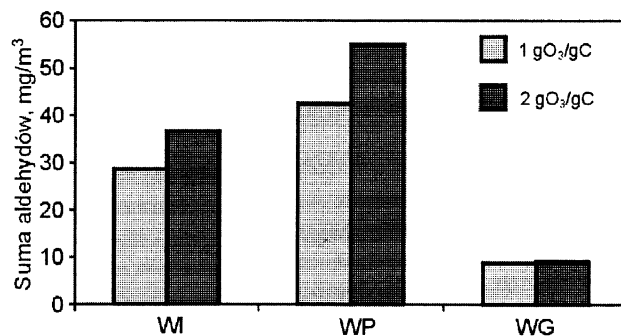


Rys. 1. Udział aldehydów w badanych wodach (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)

W badaniach procesu ozonowania wody (dawki 0,1 gO₃/gC, 0,2 gO₃/gC, 0,4 gO₃/gC, 0,8 gO₃/gC, 1,0 gO₃/gC i 2,0 gO₃/gC, w przeliczeniu na OWO) zauważono korelację pomiędzy ilością zastosowanego utleniacza a ilością powstających aldehydów, co było zgodne z danymi literaturowymi. Wielu autorów zwraca uwagę na wyraźną zależność pomiędzy dawką ozonu a zawartością produktów ubocznych ozonowania [13,14,16]. W wypadku wody infiltracyjnej korelacja ta była bardzo dobrze widoczna zarówno dla mniejszych jak i większych dawek ozonu (rys. 2 i 3). W wypadku wody podziemnej przy większych dawkach ozonu (>1 gO₃/gC) nie nastąpił już dalszy przyrost zawartości aldehydów (rys. 2). Badane wody różniły się zdolnością do tworzenia aldehydów pod wpływem ozonu. To samo zjawisko zaobserwowano również dla pozostałych utleniaczy. Z rezultatów przedstawionych na rysunku 3 wynika, że największa ilość aldehydów powstała w wodach



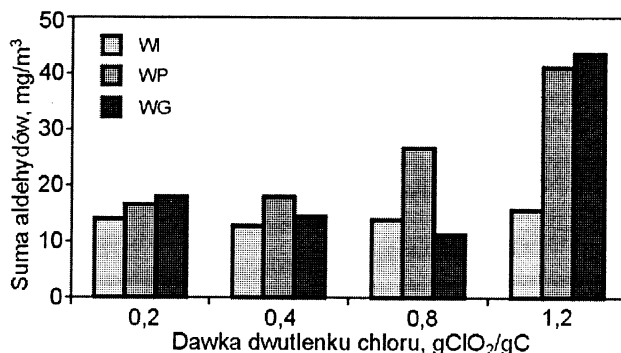
Rys. 2. Suma aldehydów powstających po ozonowaniu wody infiltracyjnej



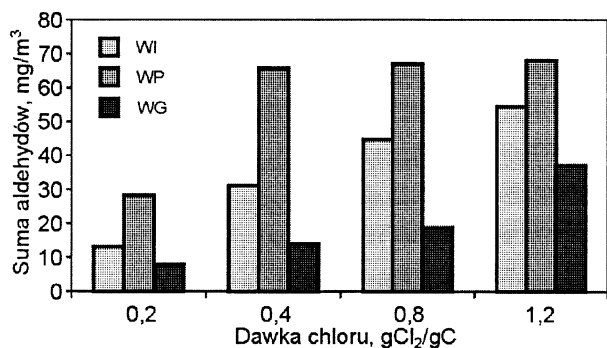
Rys. 3. Suma aldehydów powstających po ozonowaniu różnych wód (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)

o najwyższej zawartości naturalnie występujących substancji organicznych. Formaldehyd i acetaldehyd stanowiły, podobnie jak w wypadku wód surowych, główną część powstających po procesie ozonowania związków karbonylowych. Wzrost czasu reakcji ozonu ze związkami organicznymi nie miał znaczącego wpływu na ilość powstających produktów [16].

Drugim, pod względem siły utleniania, środkiem utleniającym stosowanym na stacjach uzdatniania wody jest dwutlenek chloru [1]. W badaniach zastosowano następujące dawki tego utleniacza: 0,2 gClO₂/gC, 0,4 gClO₂/gC, 0,8 gClO₂/gC i 1,2 gClO₂/gC, w przeliczeniu na OWO. Na rysunku 4 przedstawiono zależność sumy aldehydów od dawki dwutlenku chloru. We wszystkich wypadkach stwierdzono wzrost stężenia aldehydów, ale tylko dla wody powierzchniowej wystąpiła proporcjonalna zależność pomiędzy wzrostem dawki dwutlenku chloru i wzrostem zawartości związków karbonylowych. W wypadku wody infiltracyjnej powstająca ilość aldehydów nie uległa zwiększeniu wraz ze wzrostem dawki dezynfektanta. Zawartość aldehydów utrzymywała się na poziomie stężenia uzyskanego już dla dawki 0,2 gClO₂/gC. Inne zjawisko zaobserwowano w wypadku wody podziemnej. Stężenie aldehydów w tej wodzie przy dawkach 0,2 gClO₂/gC, 0,4 gClO₂/gC i 0,8 gClO₂/gC było stabilne, natomiast przy dawce 1,2 gClO₂/gC zaobserwowano ponaddwukrotny wzrost stężenia aldehydów. Ponieważ obserwacje te zostały wykonane dla czasu kontaktu równego 1 godz., to można stwierdzić, iż kinetyka reakcji dwutlenku chloru ze związkami organicznymi zależała od rodzaju wody. Dla każdej z wybranych próbek uzyskano inną zależność pomiędzy dawką dwutlenku chloru a ilością powstających aldehydów. W wypadku użycia chloru (zastosowano dawki analogiczne do dawek dwutlenku chloru) wśród produktów ubocznych również zidentyfikowano aldehydy.



Rys. 4. Suma aldehydów powstających po chlorowaniu różnych wód dwutlenkiem chloru (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)



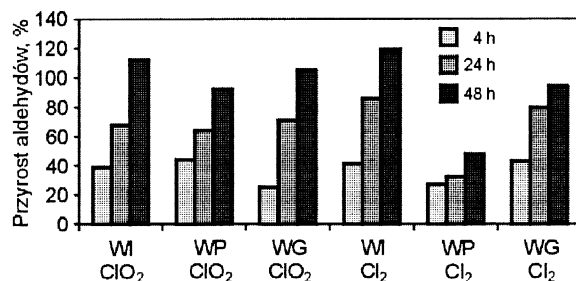
Rys. 5. Suma aldehydów powstających po chlorowaniu różnych wód chlorem (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)

Jak wynika z rysunku 5, wystąpiła wyraźna korelację pomiędzy dawką chloru a ilością powstających aldehydów. W wypadku chlorowania wody infiltracyjnej i wody podziemnej, dla każdej kolejnej wyższej dawki chloru wzrosła wartość sumy oznaczonych stężeń aldehydów. W wypadku chlorowania wody powierzchniowej największa ilość aldehydów ($>65 \text{ mg/m}^3$) wystąpiła przy dawce $0,4 \text{ gCl}_2/\text{gC}$, natomiast zwiększenie dawki chloru nie spowodowało znaczącego wzrostu stężeń aldehydów. Podobnie jak w wypadku ozonowania, przy zastosowaniu chloru zaobserwowano jeszcze jedną wyraźną zależność: w wodzie, w której było ilościowo najwięcej związków organicznych, pod wpływem reakcji z chlorem pojawiła się odpowiednio największa ilość aldehydów. Formaldehyd i acetaldehyd stanowiły, podobnie jak w wypadku wód traktowanych ozonem oraz dwutlenkiem chloru, główną część zidentyfikowanych związków karbonylowych.

Zasadniczą rolę w reakcji substancji organicznych z chlorem i dwutlenkiem chloru odgrywał czas kontaktu, tj. inaczej niż w wypadku ozonu, gdzie ilość produktów ubocznych była związana głównie z jego dawką. Analizowano zawartość aldehydów po 1 godz., 4 godz., 24 godz. i 48 godz. reakcji, oznaczając równocześnie odpowiednio zawartość chloru i dwutlenku chloru pozostałego w wodzie. Ilość aldehydów wyraźnie wzrosła wraz ze wzrostem czasu kontaktu. Na rysunku 6 przedstawiono przyrost aldehydów w czasie, obliczony w stosunku do ilości aldehydów oznaczonych po pierwszej godzinie reakcji. Wyniki zobrazowane na rysunku 6 dotyczą dawek $1,2 \text{ gClO}_2/\text{gC}$ i $1,2 \text{ gCl}_2/\text{gC}$. Tabela 2 zawiera oznaczone dla tych dawek stężenia pozostałego chloru i dwutlenku chloru. W wypadku gdy po 24 godz. reakcji zostało niewiele utleniacza lub nastąpiło jego całkowite zużycie (tak było przy dawce $0,2 \text{ g/gC}$), nie zaobserwowano przyrostu stężenia aldehydów. Dla 24-godzinnego czasu kontaktu dawka dwutlenku chloru $0,2 \text{ gClO}_2/\text{gC}$ była zbyt niska, gdyż nie zapewniła obecności środka dezynfekcyjnego w wodzie, pozostawiając w niej biodegradowalne produkty uboczne. Można zatem stwierdzić, że powstawanie aldehydów związane było ściśle z obecnością utleniacza i zachodziło w wodzie tak długo, jak długo pozostawał w niej utleniacz.

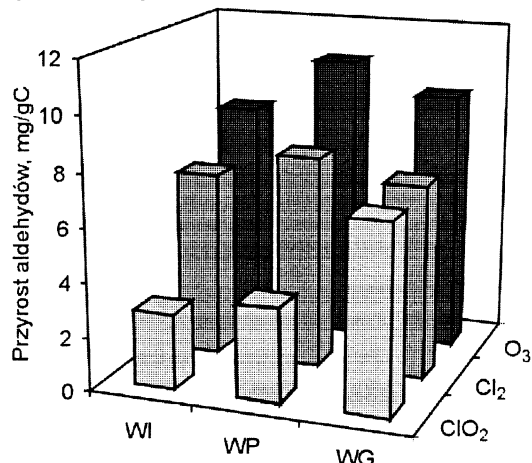
Tabela 2. Stężenia pozostałego dwutlenku chloru i chloru w zależności od czasu kontaktu z utleniaczem (dawki $1,2 \text{ gClO}_2/\text{gC}$ i $1,2 \text{ gCl}_2/\text{gC}$)

Rodzaj wody	Czas kontaktu z ClO_2			Czas kontaktu z Cl_2		
	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h
Infiltracyjna	0,91	0,80	0,56	4,24	3,42	3,0
Powierzchniowa	1,09	1,0	0,77	3,78	3,52	3,01
Podziemna	0,63	0,62	0,47	2,83	1,84	1,43



Rys. 6. Wpływ czasu reakcji dwutlenku chloru i chloru na przyrost aldehydów w wodach (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)

Aldehydy należą do grupy łatwo biodegradowalnych związków organicznych, a więc ich obecność w sieci wodociągowej może być przyczyną wzrostu niepożądanych – z punktu widzenia wymogów sanitarnych – bakterii, tym bardziej, że aldehydom towarzyszą zwykle krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe [15]. Tworzenie produktów ubocznych nie ma specjalnego znaczenia w wypadku stosowania ozonu, gdyż po ozonowaniu stosuje się zwykle biofiltrację na węglu aktywnym usuwającą powstałe biodegradowalne produkty uboczne. W wypadku chloru, obok łatwo biodegradowalnych aldehydów, pojawiają się również chlorowane związki organiczne, a wśród nich trihalometany. Związki te działają hamująco na rozwój bakterii (chloroform stosuje się do hamowania rozwoju bakterii). Usunięcie z wody prekursorów aldehydów jest szczególnie ważne w wypadku stosowania dwutlenku chloru do dezynfekcji. Powstające uboczne produkty organiczne po reakcji z dwutlenkiem chloru są łatwo przyswajalnym substratem dla bakterii, co może stymulować wtórny rozwój flory bakteryjnej w sieci wodociągowej. Obliczenia średniej produktywności aldehydów, rozumianej jako zdolność ich wytwarzania na jednostkę ogólnego węgla organicznego, potwierdziły, że zarówno dwutlenek chloru jak i chlor mogą być w podobnym stopniu jak ozon odpowiedzialne za powstawanie związków karbonylowych w wodzie. Produktywność aldehydów dla poszczególnych wód i różnych utleniaczy przedstawiono na rysunku 7 (umieszczono na nim wyniki uśrednione dla różnych dawek utleniaczy). Najbardziej podatna na tworzenie się związków karbonylowych przy zastosowaniu chloru i ozonu była woda powierzchniowa, natomiast w wypadku dwutlenku chloru – woda podziemna. Na produktywność aldehydów w wodzie miał wpływ nie tylko rodzaj zastosowanego utleniacza, ale przede wszystkim rodzaj substancji organicznych naturalnie obecnych w dezynfekowanej wodzie.



Rys. 7. Powstawanie aldehydów w różnych rodzajach wód dla różnych utleniaczy (WI – woda infiltracyjna, WP – woda powierzchniowa, WG – woda podziemna)

Wnioski

♦ Wykazano, że produktywność aldehydów po zastosowaniu dwutlenku chloru i chloru, rozumiana jako stężenie powstających aldehydów na jednostkę OWO, była porównywalna z produktywnością aldehydów oznaczoną dla ozonu i wahała się, w zależności od badanej wody, od 2,8 mg/gC do 7,9 mg/gC.

♦ Ilość powstających produktów ozonowania zależała głównie od dawki ozonu, natomiast ilości ubocznych produktów chlorowania (Cl_2 i ClO_2) zależały nie tylko od dawki, ale i od czasu kontaktu.

♦ Powstawanie aldehydów zachodziło tak długo, jak długo w wodzie były obecne dwutlenek chloru lub chlor.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BROŹ: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
2. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: *Uzdatnianie wody Procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
3. R. A. MINEAR: *Disinfection By-products in Water Treatment. The Chemistry of Their Formation and Control*. Lewis Publishers, CRS Press Inc., 1996.
4. S. D. RICHARDSON: *Drinking water disinfection by-products*. In: *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. R. A. Meyers [Ed.], John Wiley & Sons, New York 1998, pp. 1398–1421.
5. W. SEŃCZUK: *Toksykologia*. PZWL, Warszawa 1999.
6. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 2nd edition. World Health Organization, Geneva 1996.
7. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 203, poz. 1718.
8. J. WAŚOWSKI [red.]: *Dwutlenek chloru w uzdatnianiu wody*. Monografie PZITS, seria Wodociągi i Kanalizacja nr 7, Warszawa 2001.
9. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 15th edition, 1980.
10. J. NAWROCKI, I. KALKOWSKA, A. DĄBROWSKA: *Optimization of solid-phase extraction method for analysis of low-ppb amounts of aldehydes – ozonation by-products*. *J. Chromatogr. A*, 1996, Vol. 749, pp. 157–163.
11. J. NAWROCKI, A. DĄBROWSKA, A. BORCZ: *Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland*. *Water Research*, 2002, Vol. 36/19, pp. 4893–4901.
12. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: *Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection*. *Water Research*, 2002, Vol. 37/13, pp. 1161–1169.
13. D. S. SHECHTER, P. C. SINGER: *Formation of aldehydes during ozonation*. *Ozone Science & Engineering*, 1995, Vol. 17, pp. 53–69.
14. W. GLAZE et al.: *Evaluation of ozonation by-products from two California surface waters*. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, No. 8, pp. 66–73.
15. J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, S. BIŁOZOR, W. ILECKI, J. NAWROCKI: *The organic by-product formation upon the oxidation of natural organic matter fractions with ozone and chlorine dioxide*. *Proc. International Conference on Ozone*, Berlin 2003, pp. 397–412.
16. J. NAWROCKI, J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, A. DĄBROWSKA, S. BIŁOZOR, W. ILECKI: *Influence of the ozonation conditions on the aldehyde and carboxylic acid formation*. *Ozone Science & Engineering*, 2003, Vol. 25(1), pp. 53–62.

Dąbrowska, A., Nawrocki, J. Formation of Aldehydes upon Application of Strong Oxidants to Water Treatment. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 53–56.

Abstract: Three types of water (surface water after infiltration, river water and ground water) were disinfected with various doses of ozone, chlorine or chlorine dioxide. The results indicate that the level of aldehydes concentration increases with the increase of the disinfectant dose. When use is made of chlorine or chlorine dioxide, the concentration of carbonyls increases significantly with the time of reaction with carbonyl precursors

in treated water. The formation of aldehydes continues as long as chlorine or chlorine dioxide is available in the water. Time does not have any influence on the reaction of ozone with natural organic matter (NOM). The range of productivity of aldehydes in water treated with chlorine or chlorine dioxide is similar to the range estimated for the carbonyls that form upon ozonation. Formaldehyde and acetaldehyde are the main by-products of the oxidation of NOM. Aldehydes were analyzed by gas chromatography following the derivatization of the sample.

Keywords: Aldehydes, ozone, chlorine, chlorine dioxide.