

Maria Świdarska-Bróz

Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej

Jakość wody wprowadzanej do systemu dystrybucji współdecyduje o zachodzących w nim zjawiskach i procesach, których produkty są najczęściej przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody dostarczanej odbiorcom. Aby zminimalizować niekorzystne zmiany składu fizyczno-chemicznego i bakteriologicznego wody, konieczne jest między innymi zapewnienie stabilności biologicznej wody przed jej wprowadzeniem do sieci wodociągowej. Spełnienie tego warunku jest niezbędne, szczególnie w wypadku rozległych, eksploatowanych przez długi czas i prze-wymiarowanych systemów wodociągowych.

Brak stabilności biologicznej wody warunkuje wtórny rozwój mikroorganizmów, które następnie unoszone są z wodą lub zasiedlają wewnętrzne powierzchnie przewodów wodociągowych, tworząc tzw. biofilmy, których obecność intensyfikuje korozję metalowych elementów systemu dystrybucji wody, zwiększa zapotrzebowanie na dezynfektant oraz podnosi koszty eksploatacji systemu wodociągowego, a przede wszystkim jest istotną przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody.

Problem stabilności biologicznej wody

Woda jest stabilna biologicznie wówczas, gdy nie podtrzymuje wzrostu mikroorganizmów [1], a więc jest pozbawiona nieorganicznych i organicznych substratów pokarmowych. Do rozwoju wszystkich drobnoustrojów niezbędne są nieorganiczne związki azotu i fosforu. Egzystencję mikroorganizmów autotroficznych (w tym chemoautotrofów) warunkują dodatkowo dwutlenek węgla, wodór oraz związki żelaza(II), manganu(II) i siarki(II). Obecność w wodzie rozpuszczonych biodegradowalnych związków organicznych (BRWO – biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny, ang. BDOC), a głównie przyswajalnych substancji organicznych (PWO – przyswajalny węgiel organiczny, ang. AOC) stwarza warunki do rozwoju mikroorganizmów heterotroficznych, wśród których nie można wykluczyć obecności organizmów patogennych. Substancjami pokarmowymi dla heterotrofów są również utlenione formy związków żelaza i siarki. Równoczesna obecność substratów nieorganicznych i organicznych w wodzie umożliwia rozwój drobnoustrojów mikotroficznych, które energię uzyskują z procesów utleniania substratów nieorganicznych, a substancje organiczne mogą wykorzystywać do budowy komórek [2]. Wystarczająco skuteczne usunięcie z wody substancji pokarmowych jest bardzo trudne. Niejednokrotnie wykazano, że mikroorganizmy mogą się rozwijać w środowisku wodnym zawierającym jedynie śladowe ilości substratów pokarmowych [3].

Z uwagi na fakt, iż potencjalnie niebezpieczne dla zdrowia konsumentów wody są mikroorganizmy heterotroficzne, jako

parametr decydujący o biologicznej stabilności wody traktuje się biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO), a głównie jego frakcję przyswajalną (PWO), bezpośrednio wykorzystywaną przez drobnoustroje. Pozostałe składniki BRWO to substancje, które mogą być wolniej lub szybciej hydrolizowane i przyswajane przez organizmy wodne [4]. Stężenie PWO w wodzie wynosi zwykle ok. 1% RWO i ok. 15÷25% BRWO [5] lub też ok. 9% RWO [6]. Graniczna zawartość PWO, warunkująca wtórny rozwój mikroorganizmów zależy od ich rodzaju, stężenia i rodzaju dezynfektanta w wodzie oraz jej temperatury. W wodzie nie chlorowanej zawartość ta wynosi odpowiednio 30 mgC/m³ [7] i >10 mgC/m³ [8], natomiast w wodzie chlorowanej rozwój bakterii *coli* jest ograniczony stężeniem PWO w przedziale 50÷100 mgC/m³ [9]. Jako bezpieczne stężenie BRWO uważa się 150÷200(300) mgC/m³ [3,5]. Poza stężeniem BRWO, istotny jest rodzaj związków stanowiących o wartości tego wskaźnika, a aminokwasy uznane są za najistotniejsze substraty pokarmowe [3].

Do uzyskania tak małych zawartości BRWO i PWO w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej wymagane jest włączenie do układu jej oczyszczania procesów biologicznych, jakimi są filtracja powolna [9] oraz powszechnie zalecana filtracja przez węgiel aktywny zasiedlony mikroorganizmami, poprzedzona transformacją niebiodegradowalnych związków organicznych do ich form biodegradowalnych [10]. Przekształcenie to zapewnia dawkowanie do oczyszczanej wody utleniaczy chemicznych. W tym celu najczęściej stosuje się ozon, który powoduje kilkakrotny wzrost stężenia PWO, np. z 86÷145 mgC/m³ do 186÷400 mgC/m³ [11]. Transformację niebiodegradowalnych substancji organicznych zapewniają również wolny chlor i monochloramina [7,12]. Jeżeli w układzie oczyszczania wody stosuje się utlenianie chemiczne (wstępne lub pośrednie), wówczas konieczna jest filtracja przez złoża zasiedlone mikroorganizmami. Ozonowanie pośrednie i filtracja przez biologicznie aktywne złoża węglowe nie zawsze są jednak wystarczająco skuteczne, zwłaszcza gdy oczyszczana woda zawiera zbyt duże stężenie substancji organicznych. Po filtracji przez węgiel aktywny konieczna jest skuteczna dezynfekcja, gdyż ze złoża filtracyjnego do wody mogą być wypłukiwane gram ujemne bakterie heterotroficzne z rodzajów *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Acidovorax*, *Flavobacterium*, *Enterobacter*, *Klebsiella* oraz *Escherichia*, a także gram dodatnie *Micrococcus* i *Nocardia* [6,13], jak również bakterie nitryfikacyjne [14].

Eliminację substancji organicznych z wody zapewniają również procesy membranowe, a ich skuteczność zależy od wartości *cut off* membran [15,16]. Zastosowanie membran o wartości tego parametru 10000 i 1000 umożliwiło zmniejszenie stężenia PWO odpowiednio o 9÷30% oraz 29÷49% [15], natomiast nanofiltracja, zapewniająca separację cząstek o wymiarach powyżej 1 nm, nie usuwała PWO [17].

O ostatecznej zawartości PWO w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej decyduje końcowa dezynfekcja, która powoduje wzrost stężenia biodegradowalnych substancji organicznych. W badaniach przeprowadzonych w sześciu zakładach oczyszczania wody w Stanach Zjednoczonych, stosujących chlor i chloraminę jako dezynfektant, wzrost ten wynosił $11 \pm 20\%$ [7]. W innych badaniach stwierdzono nawet dwukrotne zwiększenie zawartości PWO w wyniku dezynfekcji wody chlorem [8]. Nie zawsze jednak czynnikiem ograniczającym rozwój bakterii heterotroficznych w wodzie jest zawartość PWO. W wypadku wód bogatych w organiczne substancje pokarmowe o rozwoju heterotrofów decydują nieorganiczne rozpuszczone związki azotu, a głównie stężenie biologicznie przyswajalnego fosforu (BPF), tj. ortofosforanów. Bardzo ubogie w ortofosforany wody ujmowane są w regionach borealnych. W badaniach stabilności biologicznej wód w Finlandii stwierdzono, że liczebność rozwijających się bakterii heterotroficznych nie korelowała ze stężeniem PWO, lecz była wprost proporcjonalna do stężenia ortofosforanów [11,18]. Prawidłowość tę dla wody zawierającej PWO w ilości do około 400 mgC/m^3 opisywała zależność [11]:

$$[\text{Bakt. heter.}] = 1 \cdot 10^6 [\text{BPF}] + 21901 \quad (1)$$

w której:

[Bakt. heter.] – liczba bakterii heterotroficznych, jtk/cm³

[BPF] – stężenie biologicznie przyswajalnego fosforu w wodzie, mgP/m³

Do rozwoju heterotrofów wystarczają jednak niewielkie stężenia azotanów i biologicznie przyswajalnego fosforu, wynoszące odpowiednio $0,2 \pm 2,0 \text{ gN/m}^3$ i $< 10 \text{ mgP/m}^3$ [18]. Tak więc, w wypadku oczyszczania wód zawierających duże zawartości PWO, niezbędna jest nie tylko intensyfikacja usuwania PWO, ale również biologicznie przyswajalnych nieorganicznych substancji biogennych. Również bakterie żelazowe mogą się rozwijać przy bardzo małych stężeniach związków żelaza, począwszy od $0,02 \text{ gFe/m}^3$ [19].

Pomimo trudności i kosztów związanych z oczyszczaniem wody do poziomu stabilności biologicznej, zapewnienie tej cechy wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej istotnie zmniejsza potencjał wtórnego rozwoju mikroorganizmów w systemie dystrybucji oraz pozwala na stosowanie mniejszych dawek dezynfektantów, a tym samym na ograniczenie niepożądanych zmian jakości wody. Dla przykładu, w Holandii do dezynfekcji biologicznie stabilnej oczyszczonej wody powierzchniowej stosuje się dawki dwutlenku chloru i chloru wolnego, zapewniające ich pozostałe stężenia wynoszące odpowiednio $\leq 0,01 \pm 0,7 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ i $0,1 \pm 0,35 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, natomiast nie dezynfekuje się biologicznie stabilnej wody podziemnej [8]. Jednakże nawet w wypadku biologicznie stabilnej wody musi być zapewnione pozostałe stężenie dezynfektanta, ponieważ zawsze istnieje potencjalne niebezpieczeństwo intruzji zanieczyszczeń do sieci wodociągowej, a szczególnie wówczas, gdy ciśnienie wody w sieci jest mniejsze niż $0,2 \text{ MPa}$ [8]. Należy również pamiętać, że w starych i rozległych systemach dystrybucji, zwłaszcza zawierających zdeponowane produkty korozji bądź inne osady, pomimo zapewnienia stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, mogą niestety istnieć warunki do wtórnego rozwoju mikroorganizmów i powstawania biofilmów. Zgromadzone osady zwiększają chropowatość przewodów wodociągowych, a także stanowią depozyt substratów pokarmowych i utrudniają penetrację dezynfektantów do drobnoustrojów. Ponadto brak PWO w wodzie

nie hamuje rozwoju organizmów autotroficznych. W takich wypadkach, poza stabilnością biologiczną wody, niezbędne jest utrzymanie w całym systemie dystrybucji skutecznego stężenia środka dezynfekcyjnego.

Skutki braku stabilności biologicznej wody

Główne skutki braku biologicznej stabilności wody wprowadzanej do systemu dystrybucji to wtórny rozwój mikroorganizmów, bardzo często tworzących biofilmy, intensyfikacja korozji (biokorozja), zwiększone zużycie dezynfektantów, wtórne zanieczyszczenie wody, a także kolmatacja przewodów wodociągowych.

Rozwój biofilmów

Biofilm jest zespołem organizmów będącym mieszaniną mikroorganizmów (bakterie, grzyby i glony), ich metabolitów oraz pozakomórkowych polimerów, rozwijającym się na wewnętrznych powierzchniach elementów systemu dystrybucji wody. W powstawaniu biofilmów wyróżnia się dwie następujące po sobie fazy, tj. adhezję i kolonizację mikroorganizmów. Tę ostatnią fazę zapewniają polimery pozakomórkowe, których głównymi składnikami są polisacharydy (stanowiące ok. 65%), białka, kwasy nukleinowe i lipidy [20]. Pierwszymi bakteriami w biofilmach są bakterie z rodzaju *Antherobacter*, a wraz z czasem rozwijają się kolejne rodzaje heterotrofów [6]. Jako ostatnie biofilm zasiedlają bakterie autotroficzne, nieszkodliwe dla zdrowia konsumentów wody. Rodzaj i liczebność mikroorganizmów w biofilmach są zmienne w czasie i przestrzeni i zależą od rodzaju podłoża, zawartości tlenu rozpuszczonego i substancji pokarmowych, temperatury i prędkości przepływu wody, rodzaju i stężenia dezynfektanta oraz metabolitów, a także od średnicy przewodu wodociągowego. Intensywność rozwoju biofilmów jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji biogennych w wodzie i jej temperatury, a odwrotnie do stężenia dezynfektantów, prędkości przepływu wody i średnicy rurociągu. Najkorzystniejsze warunki do powstawania biofilmów mają miejsce podczas stagnacji wody i gdy jej temperatura wynosi $> 15 \text{ }^\circ\text{C}$ [21]. Wykazano jednak, że już w temperaturze $> 5 \text{ }^\circ\text{C}$ możliwy jest wzrost biofilmów [6].

Należy jednak zaznaczyć, iż zapewnienie biologicznej stabilności wody wprowadzanej do systemu, w którym rozwinęły się już biofilmy, nie eliminuje natychmiast problemu dalszego ich rozwoju. Zmniejszenie liczebności mikroorganizmów w biofilmach następuje z czasem i dopiero po kilku (ok. 6) miesiącach stwierdza się poprawę jakości bakteriologicznej wody [3]. Ponadto niektóre bakterie, jak *Escherichia coli* i *Yersinia enterocolitica* oraz *Salmonella sp.* i *Campylobacter sp.* potrafią przetrwać okres tzw. głodu w stanie anabiozy. Jednym ze sposobów zapobiegania powstawaniu biofilmów jest stosowanie materiałów biostabilnych. Wydawało się, że wymóg ten spełniają materiały syntetyczne. Jednak, jak wykazują badania, bakterie i grzyby wykorzystują jako substraty pokarmowe substancje stosowane jako stabilizatory, zmiękczacze, wypełniacze i smary stosowane podczas produkcji materiałów syntetycznych.

Nie bez znaczenia dla rozwoju biofilmów jest liczba drobnoustrojów w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej. Stwierdzono zależność liniową pomiędzy liczbą bakterii obecnych w wodzie wprowadzanej do systemu dystrybucji a gęstością bakterii w biofilmach [9]. Nośnikami mikroorganizmów w wodzie są cząstki stałe, a więc mętność wody zasilającej system wodociągowy. W pracy [6] wykazano, że bakterie były zasocjowane z cząstkami stałymi (17% cząstek

występujących w wodzie do picia) o średnicy 10÷50 µm, a ich liczba związana z jedną cząstką stałą wynosiła 10÷100. Jak dotąd nigdzie na świecie nie określono dopuszczalnej liczby tych cząstek w wodzie do picia. Uważa się jednak, że woda jest czysta, jeżeli w 1 cm³ liczba cząstek większych niż 5 µm nie przekracza 50÷100 [22].

Bardzo istotnym czynnikiem stymulującym powstawanie biofilmów są produkty korozji elektrochemicznej metali, które zwiększają chropowatość powierzchni przewodów wodociągowych, kumulują substancje pokarmowe, ochraniają mikroorganizmy przed działaniem dezynfektantów oraz zużywają te reagenty [3,23]. W związku z powyższym, zdecydowanie szybciej biofilmy powstają na powierzchniach metali niż materiałów niemetalicznych. Szczególnie dobre podłoża stanowią żeliwo i stal. Wpływ rodzaju materiałów jest bardzo duży, głównie w początkowej fazie powstawania biofilmu (adhezja), natomiast po pierwszej kolonizacji zmniejsza się. Przykładem jest stwierdzona 100-krotnie większa gęstość bakterii heterotroficznych w biofilmie na żeliwie niż na PVC po jednym tygodniu kontaktu tych materiałów z wodą zawierającą wolny chlor w ilości 1÷2 gCl₂/m³ [13]. Stwierdzono również wolniejszy wzrost bakterii na plastycznym PVC niż na żeliwie [17]. O liczebności mikroorganizmów w biofilmach decyduje także rodzaj metalu oraz materiału syntetycznego. Intensywny rozwój biofilmów stwierdzono na polietylenie (o niskiej i wysokiej gęstości) i na miękkim PVC, natomiast zdecydowanie mniejszy na twardym PVC [8]. W wypadku metali najkorzystniejsze podłoże stanowi żeliwo. Biofilmy rozwijające się w środowisku wody do picia na żeliwie osiągały stan stabilny już po miesiącu, natomiast na stali nierdzewnej po czterech miesiącach [24]. Biofilmy stwierdza się także w środowisku metali toksycznych. W takich warunkach sposób kolonizacji oraz czas osiągnięcia stabilności jest długi i odmienny niż w wypadku żeliwa. Przykładem mogą być biofilmy powstające na powierzchni miedzi [25] oraz powłok ochronnych zawierających rtęć [21]. Kationy miedzi i rtęci utrudniają adhezję bakterii, w konsekwencji czego przez długi czas powstają jedynie punktowe (prze-strzenne) skupiska mikroorganizmów, co ogranicza ich kontakt z toksycznymi metalami. Po okresie przystosowania się do takiego środowiska (w wypadku rtęci 12 tyg.), następuje kolonizacja całej powierzchni. Istotną rolę w detoksykacji miedzi i rtęci odgrywają pozakomórkowe polimery wiążące toksyczne jony w kompleksy. Pozakomórkowe polimery ponadto wychwytyją i adsorbują substancje pokarmowe z przepływającej wody oraz intensyfikują ich transport do biofilmów [8]. Mogą być również wykorzystywane jako substrat pokarmowy przez heterotroficzne bakterie denitryfikacyjne [1], a także zabezpieczają drobnoustroje przed działaniem niekorzystnych warunków środowiskowych, głównie dezynfektantów. Depozyt substancji pokarmowych stanowią również metabolity i produkty rozkładu obumarłych mikroorganizmów oraz produkty korozji [15].

W biofilmach wytworzonych w różnych systemach dystrybucji wody do picia stwierdzono obecność bakterii żelazowych (autotroficzne *Gallionella ferruginea*, *Thiobacillus ferrooxidans*, heterotroficzne lub mikсотroficzne z rodzaju *Siderocapsa*, *Leptothrix* i *Crenothrix*), siarkowych (autotroficznych i mikсотroficznych utleniających związki siarki, tj. z rodzaju *Beggiatoa* i *Thiobacillus* oraz heterotrofów redukujących siarczany *Desulfovibrio desulfuricans*, *Clostridium sp.*), nitryfikacyjnych i denitryfikacyjnych, a przede wszystkim liczne rodzaje heterotrofów, w tym niebezpieczne patogeny oportunistyczne z rodzajów *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Legionella*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Salmonella*,

Staphylococcus i bakterie *Escherichia coli*. Ponadto w biofilmach obecne były grzyby z rodzaju *Acremonium*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Phialophora*, *Penicillium*, *Sprocybe* [1,6,8,15–17,19,23–26].

Kontakt wody z tak dużą różnorodnością mikroorganizmów stanowi poważne zagrożenie dla jej jakości sanitarnej. Inną uciążliwością biofilmów jest fakt, iż rozwój, aktywność życiowa i obumieranie drobnoustrojów powodują powstawanie osadów w przewodach wodociągowych, ograniczających ich przepustowość i intensyfikujących korozję elektrochemiczną metali.

Intensyfikacja korozji metali

Do głównych przyczyn intensyfikacji korozji metali przez mikroorganizmy bytujące w biofilmach należą:

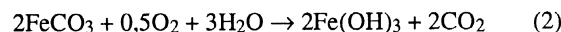
- wytwarzanie produktów metabolizmu o charakterze kwasowym (H₂SO₄, H₂S, CO₂, NO₃⁻, kwasy organiczne), zwiększających agresywność korozyjną wody,

- hamowanie powstawania powłok antykorozyjnych, bądź ich rozpuszczanie,

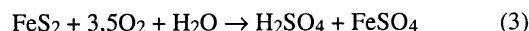
- powstawanie tlenowych ogniw stężeńowych na powierzchni metali,

- stwarzanie warunków do przebiegu korozji podosadowej (pod zgromadzoną biomasą) z udziałem mikroorganizmów beztlenowych, np. bakterii redukujących siarczany.

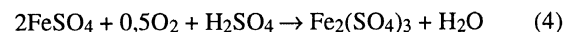
W korozji mikrobiologicznej (biokorozja) uczestniczą praktycznie wszystkie mikroorganizmy obecne w biofilmach, przy czym główną rolę przypisuje się bakteriom żelazowym i siarkowym [19]. W zależności od panujących warunków środowiskowych może przebiegać utlenianie substancji organicznych i nieorganicznych obecnych w wodzie, osadach i biofilmach oraz w materiałach systemu dystrybucji lub redukcja związków nieorganicznych. W warunkach tlenowych aktywność korozyjną ujawniają bakterie żelazowe (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*), wykorzystujące jony Fe(II) do przemian metabolicznych. Pobierając tlen z wody, podobnie jak inne tlenowce, powodują powstawanie ogniw o zróżnicowanym natlenieniu, w których występują warunki do anodowego rozpuszczania metali, a głównie żelaza [1]. Ponadto możliwe jest zwiększenie korozyjności środowiska spowodowane dwutlenkiem węgla, powstającym w wyniku reakcji:



przebiegającej z udziałem bakterii żelazowych. Wytrącający się wodorotlenek żelaza(III) wiązany jest przez osiadłe bakterie żelazowe, co zwiększa zasięg korozji podosadowej. W obecności tlenu bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* powodują utlenienie siarki do siarczanów:



a następnie Fe(II) do Fe(III), zgodnie z reakcją:



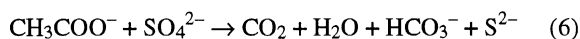
Efektom tych przemian jest dobrze rozpuszczalny siarczan żelaza(III) (uwalniany do wody powoduje jej zanieczyszczenie) oraz zużycie tlenu rozpuszczonego. Produktem aktywności tlenowych autotroficznych i heterotroficznych bakterii siarkowych (*Thiobacillus novellus* i *T. intermedius*) jest kwas siarkowy, przyspieszający jonizację niszczonego metalu i powodujący rozpuszczanie powłok ochronnych. Ponadto

w środowisku kwasowym (pH<4,0) jony H^+ spełniają rolę akceptorów elektronów, co umożliwia utlenianie metalu, np.:



Szybkość korozji metali zwiększa również działalność życiowa bakterii nitryfikacyjnych [27], a powstające azotany mogą być wykorzystywane jako akceptor elektronów, np. przez bakterie autotroficzne *Thiobacillus denitrificans*, utleniające siarkę w warunkach beztlenowych [2].

W środowiskach beztlenowych, w tym w specyficznych niszach ekologicznych powstających pod naroślami biomasy, intensywność korozji metali zwiększają bakterie redukujące siarczany (*Desulfovibrio sp.* i *Desulfotomaculum sp.*), wykorzystujące jako donory elektronów niskocząsteczkowe związki organiczne oraz wodór, a siarczany jako akceptor elektronów. Redukując siarczany powodują one powstawanie korozyjnego siarkowodoru, a w następstwie siarczków korodowanych metali. Utleniając całkowicie substraty organiczne, np. octany:



powodują powstawanie produktów zwiększających rozpuszczalność powłok antykorozyjnych, a utleniając wodór zakwaszają środowisko. Bakterie *Desulfovibrio sp.* przyczyniają się także do beztlenowej korozji żelaza. W ich obecności zachodzi depolaryzacja na katodzie i następnie (przy braku tlenu) utlenianie żelaza, zgodnie z reakcją:



Siarkowódor powstaje również w wyniku beztlenowego rozkładu związków organicznych zawierających siarkę, np. aminokwasów siarkowych, będących bezpośrednim produktem rozkładu białek obumarłych mikroorganizmów. Powstające w obecności siarkowodoru siarczki metali (CuS, FeS) są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż ich tlenki, co skutkuje rozszczelnieniem i zwiększeniem porowatości tlenkowych powłok antykorozyjnych, ułatwiając penetrację agresywnej wody do powierzchni metali [25]. Ponadto pod warstwą siarczków metali może przebiegać korozja podosadowa. Siarczki zwiększają szybkość korozji wżerowej miedzi o 1+2 rzędy wielkości, a inicjacja tej korozji może mieć miejsce już przy stężeniu siarczków równym 0,007 gS/m³ [28]. Ten negatywny wpływ siarczków zaznacza się w szerokim zakresie pH i zwiększa się wraz z obniżaniem pH. Stwierdzone w biofilmach bakterie redukujące żelazo(III) z rodzajów *Citrobacter*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Escherichia* oraz grzyby *Actinomyces*, *Altenaria* i *Fusarium* powodują rozpuszczanie tlenków żelaza(III), niszcząc tym samym powłoki ochronne [1,27]. Skutkiem tego jest nie tylko stymulacja korozji żelaza i jego stopów, ale również zwiększone zużycie dezynfektantów i zanieczyszczenie przepływającej wody lepiej rozpuszczalnymi w wodzie związkami Fe(II). Podobne skutki wywołują bakterie powodujące deaminację białek obumarłych mikroorganizmów. Azot amonowy, będący produktem tej przemiany, tworzy z jonami miedzi i ołowiu rozpuszczalne kompleksy [27], a w obecności siarczanów z jonami żelaza łatwo rozpuszczalne w wodzie $FeNH_4(SO_4)_2$ i $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Przyczyną powstawania rozpuszczalnych związków niszczonej metali są również pozakomórkowe polimery obecne w biofilmach [20,27]. Korozję metali intensyfikują także produkty mineralizacji substancji

organicznych, w tym również obumarłych mikroorganizmów, przebiegające przy katalitycznym udziale licznie występujących w biofilmach mikroorganizmów heterotroficznych. Bez względu na warunki tlenowe, końcowym produktem biodegradacji jest wolny dwutlenek węgla, który – podobnie jak kwasy organiczne (octowy, cytrynowy), tj. pośrednie produkty mineralizacji – stymuluje korozję metali. Zmniejszenie intensywności biokorozji wymaga zapobiegania rozwojowi biofilmów.

Zużycie dezynfektantów

Do zabezpieczenia właściwego stanu sanitarnego wody dostarczanej odbiorcom konieczne jest zapewnienie w całym systemie dystrybucji pozostałego stężenia dezynfektantów. W wypadku rozległych systemów wodociągowych, a także charakteryzujących się niewłaściwym stanem technicznym i sanitarnym, spełnienie tego warunku wymaga stosowania bardzo dużych dawek dezynfektantów w zakładach oczyszczania wody lub dodatkowej dezynfekcji strefowej. Spowodowane jest to dodatkowym zużyciem dezynfektantów w procesach utleniania korodujących metali oraz substancji zredukowanych obecnych w biofilmach i produktach korozji oraz uwalnianych do przepływającej wody. W badaniach [29] jednoznacznie stwierdzono wpływ obecności produktów korozji żeliwa sferoidalnego na zmianę stężenia chloru wolnego w wodzie w czasie, opisaną zależnością:

$$C_t = C_0 \exp^{-kt} \quad (8)$$

w której:

C_t – stężenie chloru wolnego w wodzie po czasie t , gCl₂/m³

C_0 – początkowe stężenie chloru wolnego w wodzie, gCl₂/m³

k – współczynnik, 1/d

t – czas, d

Wyznaczone wartości współczynnika k (dla $C_0=4,0$ gCl₂/m³) były wielokrotnie większe (2,45+3,44 d⁻¹) w obecności produktów korozji niż przy ich braku (0,251+0,266 1/d) [29]. W badaniach [30] wykazano, że zużycie chloru wolnego (dodanego do wody w ilościach 0,5+2,0 gCl₂/m³), spowodowane korozją żeliwa, wynosiło odpowiednio 8·10⁻⁵ gCl₂/m³s i 7·10⁻⁵ gCl₂/m³s. Podobny skutek powodują reakcje chloru z polimerami pozakomórkowymi oraz z metabolitami mikroorganizmów tworzących biofilmy [3,31]. Zdeponowane w rurociągach biologiczne i chemiczne osady zmniejszają ponadto skuteczność dezynfekcji, ponieważ utrudniają dostęp dezynfektantów do mikroorganizmów, których oporność zwiększa się wraz z wiekiem biofilmów [23]. Stosowane w praktyce dawki dezynfektantów nie zapewniają całkowitego zniszczenia biofilmów (stanowiących źródło skażenia bakteriologicznego wody), lecz pozwalają jedynie zapobiegać ich dalszemu rozwojowi [12].

W kontroli rozwoju biofilmów porównywalnie skuteczne są chlor wolny i dwutlenek chloru [16]. Zdecydowanie mniej reaktywna (w procesach utleniania, w tym również korodujących metali) od chloru jest monochloramina, stąd najczęściej jest ona zalecana do dezynfekcji wody w warunkach intensywnej korozji [9,22,23]. Chlor wolny jest natomiast skuteczniejszy w niszczeniu wirusów i pierwotniaków, zapobieganiu adhezji mikroorganizmów oraz wówczas, gdy szybkość korozji jest mała [27]. Porównanie stężenia chloru wolnego i monochloraminy w wodzie w korodującej żeliwnej sieci wodociągowej (w której obecne były biofilmy) wykazało ponadtrzykrotnie mniejsze zużycie NH₂Cl (20%) niż Cl₂ (65%) [3].

Ponadto czynnikami decydującymi o większej przydatności monochloraminy w zapobieganiu rozwoju biofilmów jest jej lepsza penetracja w głąb biofilmów oraz większa trwałość w systemie dystrybucji [6,23].

Bez względu na rodzaj stosowanego dezynfektanta, jego pozostałe stężenie w wodzie wodociągowej znajdującej się w systemie dystrybucji zanieczyszczonym osadami biologicznymi i chemicznymi musi być większe, niż w systemie pozbawionym tych zanieczyszczeń.

Wtórne zanieczyszczenie wody

Woda wprowadzona do sieci wodociągowej, charakteryzująca się brakiem stabilności biologicznej, jest narażona na wtórne zanieczyszczenie. Stopień niepożądanych zmian jakości wody zależy między innymi od rodzaju materiału, z którym kontaktuje się woda i jest większy w wypadku materiałów ulegających korozji, której produkty stwarzają korzystne warunki do rozwoju biofilmów. Aktywność życiowa mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię przewodów wodociągowych nie tylko intensyfikuje korozję, ale również uwalnianie do wody jej produktów, zwiększając najczęściej ich rozpuszczalność. Pozakomórkowe polimery, a głównie ich hydrofilowe frakcje, zapobiegają krystalizacji produktów korozji, zwiększają ich dyspersję oraz tworzą z metalami rozpuszczalne w wodzie połączenia. Uważa się, że hydrofobowe substancje organiczne mogą zmniejszać intensywność korozji wżerowej, np. miedzi w środowisku wody miękkiej, tworząc powłokę ochronną o grubości 1+2 μm [32].

Większość doniesień literaturowych wskazuje, że rozwój biofilmów jest także przyczyną niepożądanego smaku i zapachu wody, wzrostu intensywności barwy, mętności oraz poziomu zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi, azotem amonowym i produktami korozji metali (żelazo, miedź, cynk, ołów), niekiedy do wartości ponadnormatywnych [25,33,34,35]. Brak kontroli rozwoju biofilmów (zbyt małe stężenie dezynfektanta) był jedną z przyczyn stwierdzonej w wodzie wodociągowej (w jednym z niemieckich szpitali) zawartości miedzi 3+20 gCu/m^3 , a u innych odbiorców nawet 40 gCu/m^3 [25].

Zapewnienie odpowiedniego (zwykle dużego) stężenia dezynfektanta, niezbędnego do zapobiegania rozwojowi biofilmów w sieci wodociągowej, może również powodować niekorzystne zmiany składu chemicznego wody. Duże dawki chloru wolnego i monochloraminy są powodem niepożądanego smaku i zapachu wody. Potwierdzają to wyniki ankiety przeprowadzonej w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie. Znaczna część respondentów (16+37%) zakładów oczyszczania wody i jednostek odpowiedzialnych za jej dystrybucję uznało dezynfekcję (głównie chlorem) jako przyczynę obcego smaku i zapachu wody z 347 analizowanych systemów wodociągowych [34]. Powodem niekorzystnych zmian jakości wody mogą być również metabolity mikroorganizmów oraz produkty rozkładu obumarłych drobnoustrojów. Równoczesna obecność wolnego chloru i substancji organicznych powoduje tworzenie THM. W systemie dystrybucji stężenia tych szkodliwych związków mogą zwiększyć się nawet 2+3-krotnie [29]. Zjawisko takie stwierdzono np. w Quebec, gdzie w wodzie wodociągowej w końcówkach sieci, tj. w optymalnych warunkach do rozwoju biofilmów, stężenie sumy THM było średnio o 85+108% większe niż w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej. Maksymalny (>200%) wzrost stężenia tych zanieczyszczeń stwierdzono latem, podczas gdy temperatura wody była wyższa niż 25 °C [33].

Zastąpienie chloru wolnego monochloraminą nie eliminuje wszystkich zagrożeń zmian jakości wody, ponieważ obecność monochloraminy stwarza warunki do przebiegu nityfikacji. Świadczą o tym wyniki badań przeprowadzonych dla 76 systemów dystrybucji wody dezynfekowanej chloraminami. W 31 systemach stwierdzono przebieg nityfikacji. Skutkiem tego było ok. 30% zużycie monochloraminy oraz wzrost liczby bakterii heterotroficznych w pierwszej fazie nityfikacji. Ponieważ bakterie warunkujące przebieg drugiej fazy są bardziej wrażliwe na warunki środowiskowe, dlatego często nityfikacja nie przebiega do końca i wówczas woda jest zanieczyszczana azotami, których stężenie może wynosić nawet powyżej 1 gN/m^3 [14,34].

Bardzo istotnym zanieczyszczeniem wody kontaktującej się z biofilmami jest jej skażenie bakteriologiczne, w tym oportunistycznymi patogenami. Rodzaj i liczba bakterii uwalnianych do wody zależy od ich rodzaju i gęstości w biofilmach, prędkości przepływu wody, przy czym największe skażenie bakteriologiczne wody stwierdza się w końcówkach sieci oraz w wodzie czerpanej po przerwach w jej dostawie, bądź dłuższej stagnacji w sieci wodociągowej. Skażenie bakteriologiczne wody do picia podczas jej transportu do odbiorców stwierdzono wielokrotnie. Do najczęściej identyfikowanych patogenów oportunistycznych należały bakterie *Aeromonas hydrophila*, *Mycobacterium avium*, *Escherichia coli* 0/57:H7, *Klebsiella oxytoca* i *Klebsiella pneumoniae* oraz bakterie z rodzajów *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Legionella*, *Campylobacter*, *Nocardia*, *Salmonella* i *Shigella* [4,6,13,22,31,36].

Podsumowanie

Zapewnienie wymaganej jakości wody dostarczanej odbiorcom wymaga nie tylko usunięcia z niej domieszek i zanieczyszczeń do wartości dopuszczalnych, ale również działań zapobiegających jej wtórnemu zanieczyszczeniu w systemie dystrybucji. Eliminacja wszystkich przyczyn zanieczyszczenia wody podczas jej transportu w przewodach wodociągowych w praktyce stwarza wiele problemów, szczególnie w wypadku rozległych, przewymiarowanych i eksploatowanych przez długi czas systemów dystrybucji.

Jednym z głównych warunków zmniejszających niebezpieczeństwo niepożądanych zmian składu fizyczno-chemicznego i bakteriologicznego wody jest zapewnienie jej biologicznej stabilności przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej. Skutkiem braku tej cechy są przede wszystkim rozwój biofilmów, intensyfikacja korozji elektrochemicznej metali i rozpuszczania jej produktów oraz zwiększone zużycie dezynfektantów, współdecydujące o wtórnym zanieczyszczeniu wody – często do poziomu dyskwalifikującego ją do spożycia przez ludzi.

LITERATURA

1. K. OLEŃCZUK-NEJMAN: Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 1, Wyd. Polit. Gdańskiej, Gdańsk 2001.
2. H. G. SCHLEGEL: Mikrobiologia ogólna. PWN, Warszawa, 2000.
3. C. J. VOLK, M. W. LeCHEVALLIER: Impacts of the reducing of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems. Applied and Envir. Microbiology, 1999, No. 11, pp. 4957–4966.

3. C. J. VOLK, M. W. LeCHEVALLIER: Impacts of the reducing of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems. *Applied and Envir. Microbiology*, 1999, No. 11, pp. 4957–4966.
4. P. LAURENT, M. PRÉVOST, N. R. DESJARDI, J. MAILLY, P. SERVAIS: Controlling bacterial regrowth in distribution systems. *Mat. konf. „Water supply and water quality”* (supplement). PZITS, Kraków–Poznań 2000, pp. 17–26.
5. J. HRUBEC: *The Handbook of Environmental Chemistry 5.B. Quality and Treatment of Drinking Water*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg 1995.
6. M. W. LeCHEVALLIER: Coliform regrowth in drinking water. *Journal AWWA*, 1990, No. 11, pp. 74–85.
7. C. J. VOLK, M. W. LeCHEVALLIER: Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *Journal AWWA*, 2002, No. 6, pp. 112–123.
8. D. VAN DER KOOIJ *et al.*: Maintaining quality without a disinfectant residual. *Journal AWWA*, 1999, Vol. 91, No. 1, pp. 55–64.
9. M. W. LeCHEVALLIER, N. J. WELCH, D. B. SMITH: Full-scale studies of factors related to coliform regrowth in drinking water. *Applied and Envir. Microbiology*, 1996, No. 7, pp. 2201–2211.
10. K. H. CARLSON, G. L. AMY: BOM removal during biofiltration. *Journal AWWA*, 1998, No. 12, pp. 42–52.
11. M. LEHTOLA *et al.*: Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water. *Water Research*, 2001, No. 7, pp. 1635–1640.
12. J. A. CLEMENT *et al.*: The disinfectant residual dilemma. *Journal AWWA*, 1999, No. 1, pp. 24–30.
13. C. D. NORTON, M. W. LeCHEVALLIER: A pilot study of bacteriological population changes through potable water treatment and distribution. *Appl. and Envir. Microbiology*, 2000, No. 1, pp. 268–276.
14. A. WILCZAK *et al.*: Occurrence of nitrification in chloraminated distribution systems. *JAWWA*, 1996, No. 7, pp. 66–77.
15. L. J. HEM, H. EFRAIMSEN: Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Research*, 2001, No. 4, pp. 1106–1110.
16. R. R. TRUSSEL: Safeguarding distribution system integrity. *Journal AWWA*, 1991, No. 1, pp. 46–54.
17. M. W. LeCHEVALLIER: The case for maintaining a disinfectant residual. *Journal AWWA*, 1999, No. 1, pp. 86–94.
18. I. T. MIETTINEN, T. VARTIAINEN, P. J. MARTIKAINEN: Phosphorus and bacterial growth in drinking water. *Applied and Envir. Microbiology*, 1997, No. 8, pp. 3242–3245.
19. Uzdatanie wody. Procesy chemiczne i biologiczne [red. J. NA-WROCKI i S. BŁOZOR]. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
20. I. B. BEECH: Corrosion of technical materials in the presence of biofilms – current understanding and state of the art methods of study. *Mat. konf. „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”*, Politechnika Łódzka, Łódź 2001, ss. 76–81.
21. W. SCHMIDT *et al.*: Biofilmbildung an modifizierten SiO₂-Schutzschichten. *Vom Wasser*, 2002, B. 98, S. 177–192.
22. B. KROGULSKA, R. MATUSZEWSKA: Bakterie z rodzaju *Legionella* w ciepłych wodach użytkowych – występowanie, zagrożenia zdrowotne, zwalczanie i zapobieganie. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS, Gdańsk–Poznań 2002, ss. 297–305.
23. O. M. ZACHEUS, M. J. LEHTOLA, L. K. KORHONEN, P. J. MARTIKAINEN: Soft deposits, the key site for microbial growth in drinking water distribution networks. *Water Research*, 2001, No. 7, pp. 1757–1765.
24. S. L. PERCIVAL, J. S. KNAPP, R. EDYVEAN, D. S. WALES: Biofilm development on stainless steel in mains water. *Water Research*, 1998, No. 1, pp. 243–253.
25. P. J. BREMER, B. J. WEBSTER, D. B. WELLS: Biocorrosion of copper in potable water. *Journal AWWA*, 2001, No. 8, pp. 82–91.
26. K. N. POWER, L. N. NAGY: Relationship between bacterial regrowth and some physical and chemical parameters within Sydney's drinking water distribution system. *Water Research*, 1999, No. 3, pp. 741–750.
27. M. W. LeCHEVALLIER *et al.*: Examining the relationship between iron corrosion and the disinfection of biofilm bacteria. *Journal AWWA*, 1993, No. 7, pp. 111–123.
28. S. JACOBS, S. REIBER, M. EDWARDS: Sulfide-induced copper corrosion. *Journal AWWA*, 1998, No. 7, pp. 62–73.
29. L. S. ROSSMAN, R. A. BROWN, P. C. SINGER, J. R. NUCKOLS: DBP formation kinetics in a simulated distribution system. *Water Research*, 2001, No. 14, pp. 3483–3489.
30. I. FRATEUR *et al.*: Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems. *Water Research*, 1999, No. 8, pp. 1781–1790.
31. C. N. HAAS: Benefits of using a disinfectant residual. *Journal AWWA*, 1999, No. 1, pp. 65–69.
32. W. NISSING: Einflüsse von Werkstoffen auf die Trinkwasserqualität in der Trinkwasser-Installation. *GWF – Wasser Abwasser*, 2002, 13, S. 84–90.
33. M. J. RODRIGUEZ, J. B. SERADES: Spatial and temporal evolution of trihalometanes in three water distribution systems. *Water Research*, 2001, No. 6, pp. 1572–1586.
34. H. SUFFET, A. CORADO, D. CHOU, M. J. McGUIRE, S. BUTTERWORTH: Taste and odor survey. *Journal AWWA*, 1996, No. 4, pp. 168–180.
35. J. SKADSEN: Nitrification in a distribution system. *Journal AWWA*, 1993, No. 7, pp. 95–103.
36. G. F. CRAUN, R. L. CALDERON: Waterborne disease outbreaks caused by distribution system deficiencies. *Journal AWWA*, 2001, No. 9, pp. 64–75.

Świdarska-Bróż, M. Lack of Biological Stability and the Implication it has for Tap Water Quality. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 7–12.

Abstract: The parameters of the water composition and the treatment processes contributing to its biological stability are specified. It has been shown that the lack of biological stability of the water entering the pipe network is one of the major factors responsible for the recontamination (both physicochemical and bacteriological) of the tap water during transport to the users.

Biologically unstable water favours the occurrence of the following phenomena: regrowth of microorganisms floating in the water or colonizing the pipe interior (biofilm), biocorrosion enhancing the electrochemical corrosion of metals, inhibition of anticorrosive film formation, solubilization of anticorrosive films, release of metal corrosion products into the water, etc. They all are contributors to the recontamination of water during retention in the water supply system.

Keywords: Tap water, biological stability, biofilm.