

Jan Dojlido, Urszula Dmitruk, Małgorzata Żmigrodzka, Beata Zaleska

## Występowanie kwasów halogenooctowych (HAA) podczas uzdatniania wody w Wodociągu Centralnym w Warszawie

Substancje organiczne występujące w wodzie, głównie kwasy humusowe i fulwowe, a także inne substancje organiczne pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, ulegają przemianom w procesie dezynfekcji wody chlorem, tworząc kwasy halogenooctowe (*haloacetic acids* – HAA) – głównie kwas monochlorooctowy. Związki te należą do drugiej – obok trihalometanów – grupy ubocznych produktów dezynfekcji wody [1,2]. Głównymi przedstawicielami tej grupy są następujące kwasy:

- monochlorooctowy (MCAA), tj.  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,
- bromooctowy (MBAA), tj.  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ ,
- dichlorooctowy (DCAA), tj.  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,
- trichlorooctowy (TCAA), tj.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,
- dibromooctowy (DBAA), tj.  $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ .

W wodzie po chlorowaniu mogą także występować inne kwasy, np.:

- tribromooctowy (TBAA), tj.  $\text{CBr}_3\text{COOH}$ ,
- bromochlorooctowy (BCAA), tj.  $\text{CHBrClCOOH}$ ,
- dibromochlorooctowy (DBCBA), tj.  $\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$ ,
- dichlorobromooctowy (DCBAA), tj.  $\text{CCl}_2\text{BrCOOH}$ .

Problem kwasów halogenooctowych jest obecnie coraz bardziej doceniany w praktyce wodociągowej w krajach rozwiniętych. W wielu wodociągach zaopatrujących duże aglomeracje miejskie w wodę prowadzone są ciągłe badania występowania HAA, przy czym dotyczy to głównie wodociągów ujmujących wody powierzchniowe. Prowadzone są także liczne badania nad możliwością obniżenia stężenia HAA w wodzie podawanej konsumentom. Z jednej strony prace te dotyczą usuwania związków organicznych z wody przed dezynfekcją, a z drugiej prowadzi się badania nad udoskonalaniem technologii dezynfekcji i poszukiwaniem właściwego środka dezynfekcyjnego.

Kwasy halogenooctowe obecne w wodzie do picia są szkodliwe dla człowieka i innych konsumentów wody. Przykładowo, w badaniach na zwierzętach doświadczalnych stwierdzono, że kwas dichlorooctowy powoduje neuropatię, zmniejszenie masy ciała oraz powstawanie nowotworów wątroby [3]. Z tego względu wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) zalecają ograniczenie obecności kwasów dichlorooctowego i trichlorooctowego w wodzie przeznaczonej

do picia odpowiednio do  $50 \text{ mg/m}^3$  i  $100 \text{ mg/m}^3$  [3], natomiast standardy Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) ograniczają zawartość sumy 5 kwasów halogenooctowych do  $60 \text{ mg/m}^3$  [4]. Obowiązujące obecnie w Polsce rozporządzenie Ministra Zdrowia [5] nie odnosi się do problemu kwasów halogenooctowych, jakkolwiek poprzednie rozporządzenie w tym zakresie ograniczało zawartość kwasu chlorooctowego w wodzie do picia do  $30 \text{ mg/m}^3$  [6].

### Charakterystyka Wodociągu Centralnego

Wodociąg Centralny istnieje od 1886 r. i jest – obok Wodociągu Praskiego i Wodociągu Północnego – podstawowym źródłem zaopatrzenia Warszawy w wodę przeznaczoną do spożycia. Surowcem dla Wodociągu Centralnego jest woda ujmowana z Wisły za pomocą poddennych ujęć infiltracyjnych oraz ujęć zatokowych. Woda z ujęć infiltracyjnych tłoczona jest bezpośrednio do stacji uzdatniania, natomiast woda z ujęć zatokowych przepływa przez tzw. osadnik czerniakowski, a następnie także jest tłoczona do stacji uzdatniania. Uzdatnianie wody odbywa się na dwóch istotnie różniących się ciągach technologicznych.

Ciąg I obejmuje napowietrzanie wody, filtrację pospieszną na złożach piaskowych z prędkością  $5+6 \text{ m/h}$  oraz filtrację powolną na złożach piaskowych (z wkładkami lub nakładkami węgla aktywnego) z prędkością  $0,10+0,15 \text{ m/h}$ . Ciąg ten dostarcza wodę w ilości około  $180 \text{ tys. m}^3/\text{d}$  (maks.  $350 \text{ tys. m}^3/\text{d}$ ). Ciąg II (wybudowany w latach 60. i 70. ub.w.) obejmuje koagulację, sorpcję (okresowo) i filtrację pospieszną. Do wody dawkiowane są siarczan glinu, pylisty węgiel aktywny (okresowo) i krzemionka aktywna, następnie woda poddawana jest koagulacji w pulsatorach oraz filtracji pospiesznej na złożach piaskowych z prędkością około  $6 \text{ m/h}$ . Do stabilizacji wody na różnych etapach jej uzdatniania stosowana jest woda wapienna. Ciąg ten dostarcza wodę w ilości około  $80 \text{ tys. m}^3/\text{d}$  (maks.  $180 \text{ tys. m}^3/\text{d}$ ).

Końcowym procesem uzdatniania wody w obu ciągach technologicznych jest dezynfekcja chlorem gazowym, dwutlenkiem chloru lub ich mieszaniną. Biorąc pod uwagę właściwości chloru i dwutlenku chloru jako dezynfektantów, w Wodociągu Centralnym podjęto decyzję o stopniowym zastąpieniu chloru dwutlenkiem chloru. Głównymi przesłankami tej decyzji były:

- ograniczenie tworzenia trihalometanów (THM),
- gwarancja pełnej skuteczności dezynfekcji wody podczas spływów powodziowych, bez konieczności stosowania podwyższonych dawek dezynfektanta,

Prof. dr hab. inż. J. Dojlido, mgr inż. U. Dmitruk: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, ul. Podleśna 61, 01–673 Warszawa  
[jan.dojlido@imgw.pl](mailto:jan.dojlido@imgw.pl), [urszula.dmitruk@imgw.pl](mailto:urszula.dmitruk@imgw.pl)

Mgr inż. M. Żmigrodzka, inż. B. Zaleska: Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w m.st. Warszawie SA, pl. S. Starynkiewicza 5, 02–015 Warszawa  
[zwc@mpwik.com.pl](mailto:zwc@mpwik.com.pl)

- poprawa cech organoleptycznych wody,
- stabilność bakteriologiczna wody w sieci.

Ze względu na występowanie produktów ubocznych, zarówno przy stosowaniu chloru, jak i mieszaniny chloru i dwutlenku chloru, bardzo ważne jest dokładne ustalenie dawek dezynfektantów. Dawka chloru jest określona pośrednio przez wymaganą w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [5] obecność chloru wolnego na poziomie  $0,1+0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$  (w punkcie czerpalnym u konsumenta), przy czym rozporządzenie to nie normuje zawartości dwutlenku chloru w wodzie do picia. Ponieważ jednak ilość powstających chlorynów stanowi na ogół 50÷70% dawki dwutlenku chloru, a zawartość chlorynów i chloranów w wodzie do picia jest ograniczona do  $0,2 \text{ g/m}^3$  [5], można przyjąć, że dawka dwutlenku chloru nie powinna przekraczać  $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ , co jest zgodne z zaleceniami Państwowego Zakładu Higieny. Wodociąg Centralny w Warszawie otrzymał od Państwowego Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego zgodę [7] na okresowe stosowanie wyższej dawki dezynfekcyjnej dwutlenku chloru –  $0,8 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  – pod warunkiem, że stężenie chlorynów w wodzie tłoczonyj do sieci miejskiej nie będzie przekraczać  $0,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Zgoda PWIS została wydana do czasu przeprowadzenia modernizacji wodociągu [8], która umożliwi obniżenie dawki dwutlenku chloru do poziomu  $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ .

## Wyniki badań

Badania nad powstawaniem kwasów halogenooctowych podczas uzdatniania wody w Wodociągu Centralnym przeprowadzono w okresie od stycznia 2002 r. do stycznia 2003 r. W tym czasie jakość wody wiślanej ulegała typowym wahaniom w ciągu roku. W zakresie wskaźników, które mogą charakteryzować prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji wody (barwa, utlenialność, absorbancja w UV), stwierdzono ich wyższe wartości przy wyższych przepływach wody w rzece. Podwyższone wartości tych wskaźników występowały zwykle także w porze letniej. Po procesie infiltracji i po przepływie wody przez osadnik czerniakowski jakość ujmowanej wody ulegała znacznej poprawie, przy czym spadek wartości analizowanych wskaźników po infiltracji był 2÷3-krotnie wyższy niż po przepływie przez osadnik czerniakowski (tab. 1).

Tabela 1. Wskaźniki jakości wody (wartości średnie)

| Wskaźnik, jednostka                           | Woda z Wisły | Woda infiltracyjna | Woda po osadniku czerniakowskim |
|---|--------------|--------------------|---------------------------------|
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 23           | 14                 | 20                              |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 7,9          | 3,8                | 5,7                             |
| Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> , –         | 0,154        | 0,107              | 0,136                           |

Temperatura wody w procesie uzdatniania zmieniała się nieznacznie, tak że woda tłoczona do sieci miała temperaturę wyższą od temperatury wody ujmowanej nie więcej niż o 1 °C. Znacznemu zmniejszeniu ulegała intensywność barwy wody, przy czym barwa wody uzdatnionej była wyrównana, niezależnie od barwy wody surowej. Zaobserwowano pewną zależność pomiędzy jakością wody surowej i uzdatnionej w zakresie utlenialności wody, zawartości OWO i absorbancji w UV. Woda tłoczona na I ciąg technologiczny charakteryzowała się lepszą jakością niż podawana na II ciąg, ze względu

na zasilanie wodą infiltracyjną. Jednakże procesy jednostkowe stosowane w II ciągu technologicznym pozwoliły na uzyskanie takiego stopnia usuwania zanieczyszczeń (barwa, OWO, utlenialność, absorbancja w UV), że woda opuszczająca oba ciągi miała podobną jakość, przy czym nieco lepszą jakość wykazywała woda po II ciągu technologicznym (tab. 2).

Tabela 2. Skuteczność oczyszczania wody (wartości średnie)

| Wskaźnik, jednostka                           | I ciąg technologiczny  |                  |               |
|---|------------------------|------------------|---------------|
|   | woda surowa            | woda oczyszczona | skuteczność % |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 14                     | 6                | 57            |
| OWO, gC/m <sup>3</sup>                        | 3,9                    | 3,2              | 18            |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 3,8                    | 2,95             | 22            |
| Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> , –         | 0,107                  | 0,071            | 34            |
| Wskaźnik, jednostka                           | II ciąg technologiczny |                  |               |
|   | woda surowa            | woda oczyszczona | skuteczność % |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 20                     | 6                | 70            |
| OWO, gC/m <sup>3</sup>                        | 5,1                    | 3,1              | 39            |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 5,7                    | 2,8              | 51            |
| Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> , –         | 0,136                  | 0,062            | 54            |

Do dezynfekcji wody zastosowano mieszaninę chloru (I ciąg –  $1,23 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , II ciąg –  $1,60 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ ) i dwutlenku chloru (I ciąg –  $0,63 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ , II ciąg –  $0,70 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ ), z wyjątkiem krótkiego okresu w grudniu 2002 r., kiedy zastosowano tylko dwutlenek chloru. W II ciągu technologicznym zastosowano wyższe dawki dezynfektanta, ze względu na wyższą zawartość azotu amonowego w wodzie (średnia zawartość azotu amonowego po II ciągu była prawie 2÷3-krotnie wyższa niż po I ciągu). Procesy dezynfekcji spowodowały pewną poprawę jakości wody w zakresie analizowanych wskaźników (tab. 3).

Średnia zawartość kwasów halogenooctowych po I ciągu technologicznym wynosiła ok.  $34 \text{ mg/m}^3$ , a po II ciągu ok.  $40 \text{ mg/m}^3$  (tab. 4), przy czym wyższe stężenia HAA w wodzie po II ciągu wynikały z wyższych dawek dezynfektantów.

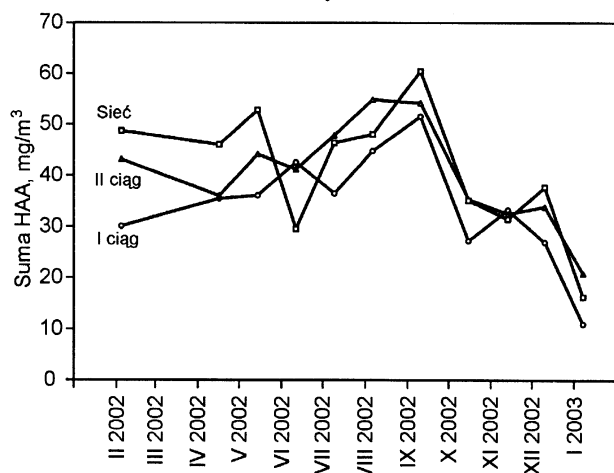
Tabela 3. Zmiana jakości wody w procesie dezynfekcji (wartości średnie)

| Wskaźnik, jednostka                           | I ciąg technologiczny  |                |
|---|------------------------|----------------|
|   | przed dezynfekcją      | po dezynfekcji |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 6                      | 5              |
| OWO, gC/m <sup>3</sup>                        | 3,2                    | 3,1            |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 2,9                    | 2,5            |
| Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> , –         | 0,071                  | 0,058          |
| Wskaźnik, jednostka                           | II ciąg technologiczny |                |
|   | przed dezynfekcją      | po dezynfekcji |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 6                      | 5              |
| OWO, gC/m <sup>3</sup>                        | 3,1                    | 3,1            |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 2,8                    | 2,5            |
| Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> , –         | 0,062                  | 0,058          |

Tabela 4. Zawartość sumy kwasów halogenooctowych w wodzie

| Suma HAA<br>mg/m <sup>3</sup> | I ciąg | II ciąg | Sieć  |
|-------------------------------|--------|---------|-------|
| Minimum                       | 11,03  | 20,91   | 16,34 |
| Maksimum                      | 51,56  | 54,87   | 60,46 |
| Wartość średnia               | 34,15  | 40,38   | 41,15 |

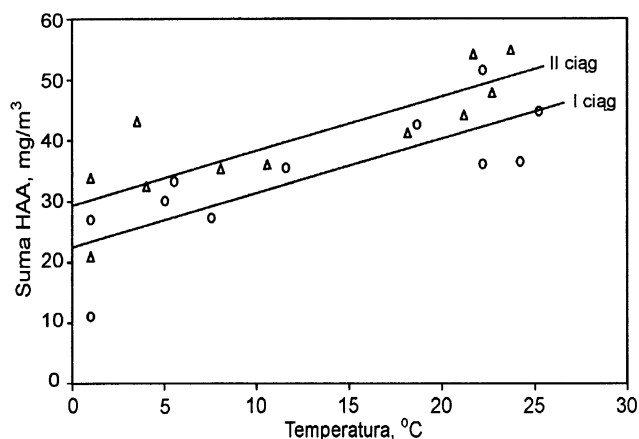
Stężenia HAA w wodzie po I i II ciągu wahały się w ciągu roku w zakresie 11÷55 mg/m<sup>3</sup>. Najwyższe stężenia zaobserwowano w sierpniu i wrześniu 2002 r. (rys. 1). W dalszym okresie nastąpił gwałtowny spadek zawartości HAA, co można przypisać poprawie jakości wody w zakresie analizowanych wskaźników oraz zmniejszeniu dawek chloru i dwutlenku chloru stosowanych do dezynfekcji. Na ogół wyższe stężenia HAA w sieci można tłumaczyć czasem przepływu wody. Najwyższe zawartości HAA w wodzie występowały w okresach wyższych temperatur, natomiast najniższe zaobserwowano w okresach chłodnych.



Rys. 1. Zmiany zawartości kwasów halogenooctowych w czasie badań

Powstawanie kwasów halogenooctowych w uzdatnianej wodzie zależało od takich czynników, jak zawartość ich prekursorów w ujmowanej wodzie, temperatury wody, skuteczności zastosowanych procesów jednostkowych oraz rodzaju dezynfektanta. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości prekursorów HAA, określonych przez analizowane wskaźniki jakości wody (barwa, utlenialność, OWO, absorbancja w UV), wzrastała zawartość powstających kwasów halogenooctowych, przy czym infiltracja wody w znacznym stopniu ograniczyła obecność prekursorów HAA w ujmowanej wodzie. Stwierdzono także wzrost zawartości HAA wraz ze wzrostem temperatury wody (rys. 2).

Procesy jednostkowe zastosowane w II ciągu technologicznym (koagulacja, sorpcja na pylistym węglu aktywnym (okresowo), filtracja pospieszna) pozwoliły na wyższy stopień usunięcia prekursorów HAA, niż procesy technologiczne zastosowane w I ciągu. Analizując wpływ rodzaju dezynfektanta na powstawanie kwasów halogenooctowych stwierdzono, że najmniejsza ilość HAA powstawała przy zastosowaniu dwutlenku chloru, a największa przy zastosowaniu chloru. Mieszanka obu tych reagentów dawała pośrednie stężenia HAA, rosnące wraz ze wzrostem dawki chloru.



Rys. 2. Zmiany zawartości kwasów halogenooctowych od temperatury wody

## Wnioski

◆ Kwasy halogenooctowe są drugą – obok trihalometanów – grupą ubocznych produktów dezynfekcji, istotną z punktu widzenia jakości zdrowotnej wody przeznaczonej do spożycia. Procesy technologiczne stosowane podczas oczyszczania wody mają bardzo istotny wpływ na powstawanie HAA, przy czym im lepsza jakość wody, tym mniej HAA powstaje podczas jej dezynfekcji.

◆ Wraz ze wzrostem zawartości prekursorów organicznych (określanych przez takie wskaźniki jakości wody, jak barwa, utlenialność, OWO i absorbancja w UV) wzrastała ilość powstających HAA, przy czym w porze zimowej zawartość HAA była niższa niż w porze letniej. Najmniej kwasów halogenooctowych powstawało podczas dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru, a najwięcej podczas dezynfekcji chlorem.

◆ Zawartość kwasów halogenooctowych w wodzie pochodzącej z Wodociągu Centralnego w Warszawie nie przekraczała wartości określonych w wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia. Należy jednak podkreślić, że obecność HAA w wodzie powinna być kontrolowana we wszystkich stacjach wodociągowych, a szczególnie w tych, które ujmują wody powierzchniowe.

## LITERATURA

1. E. ZBIĘĆ, J. R. DOJLIDO: Uboczne produkty dezynfekcji wody. Ochrona Środowiska, 1999, nr 3, ss. 37–44.
2. Praca zbiorowa: Uboczne produkty dezynfekcji wody [red. J. DOJLIDO]. PZITS, Monografie, seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 9, Warszawa 2002, ss. 57–59.
3. Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Tom 1. Zalecenia. PZITS, Warszawa 1998, ss. 129–130.
4. Drinking Water Regulations and Health Advisories. US EPA, 1993.
5. 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.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej. Dz. U. nr 82, poz. 937 (rozporządzenie nieaktualne).

7. Postanowienie Państwowego Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego z 11 maja 1999 r., przedłużone do 31 grudnia 2003 r.

8. Praca zbiorowa: Założenia do projektu modernizacji Zakładu Wodociągu Centralnego. Warszawa 2002 (praca nie publikowana).

**Dojlido, J., Dmitruk, U., Żmigrodzka, M., Zaleska, B. Formation of Haloacetic Acids During Water Treatment in the Central Waterworks of Warsaw. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 1, pp. 9–12.**

**Abstract:** The study was carried out with riverine water samples in 2002. The water entering the plant is drawn from the Vistula by bank intake and bottom infiltration, treated via different technological trains and disinfected with gaseous chlorine and/or chlorine dioxide. The formation of haloacetic acids (HAAs) was found to depend on the concentration of the organic precursors present in the water. When their content (expressed

in terms of coloured matter concentration, COD, TOC, and UV absorbance) increased, so did HAAs concentration. There was a correlation between the amounts of the HAAs formed and water temperature; they were lower in the winter season than in the summer season. The type of the disinfectant used was also found to affect the concentration of HAAs, which was lower with chlorine dioxide. HAA concentrations in treated water ranged from 11 to 50 mg/m<sup>3</sup> and were below the permissible concentration recommended by WHO guidelines.

**Keywords:** Haloacetic acids (HAAs), water treatment, disinfection.