

Urszula Raczyk-Stanisławiak, Joanna Świetlik, Jacek Nawrocki

Badania wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody

Stabilność biologiczna wody to brak skłonności do stymulowania wtórnego rozwoju mikroorganizmów w wodzie wodociągowej. Skutkiem braku biostabilności wody są przede wszystkim powstawanie i rozwój biofilmu, zwiększone zużycie środków dezynfekcyjnych, intensyfikacja korozji elektrochemicznej metali i rozpuszczanie jej produktów, współdecydujące o wtórnym zanieczyszczeniu wody [1].

Brak stabilności biologicznej wody może być spowodowany obecnością nieorganicznych i organicznych substratów podatnych na biodegradację. Do tych substratów, często występujących w wodzie, należą azot amonowy i azotynowy, biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO), żelazo(II), mangan(II), siarczki, tiosiarczany i siarkowodór [2]. Substancje te, ulegając utlenieniu, powodują ubytek tlenu i jednoczesny rozwój mikroorganizmów, co wywołuje niekorzystne zmiany jakości wody w czasie jej transportu i magazynowania oraz rozwój biofilmu w sieci wodociągowej. Niezbędne do rozwoju bakterii w wodzie są węgiel, źródło energii i substancje biogenne (azot, fosfor). Dla przykładu, kwas szczawiowy dodany do wody stymuluje wzrost bakterii i rozwój biofilmu w sieci dystrybucyjnej [3]. W innych badaniach wykazano [4,5], że największy wpływ na rozwój biofilmu ma węgiel organiczny.

Skutki obecności biofilmu w sieci i urządzeniach wodociągowych mogą być różnorakie [5–9]:

- bakterie mogą stanowić początek łańcucha troficznego i stać się przez to przyczyną obecności organizmów widocznych gołym okiem (np. *Asellus sp.*),

- rozwój bakterii może wywierać wpływ na właściwości organoleptyczne wody, tj. mętność, smak, zapach i barwę,

- duża liczebność bakterii heterotroficznych i duża obfitość biofilmu zwiększa prawdopodobieństwo występowania bakterii *Escherichia coli*, co wiąże się z zagrożeniem dla zdrowia,

- bakterie mają wpływ na korozję materiału, z którego wykonane są rurociągi,

- rozwijający się biofilm zwiększa zapotrzebowanie wody na środek dezynfekcyjny,

- rozwój biofilmu w sieci zwiększa opory przepływu wody.

Substancje organiczne naturalnie występujące w wodzie (natural organic matter – NOM) są mieszaniną różnych związków organicznych, takich jak substancje humusowe,

węglowodany, aminokwasy, kwasy karboksylowe itp. Składają się one z dwóch frakcji:

- biodegradowalnej (BRWO), która może stanowić źródło węgla i energii dla bakterii,

- refrakcyjnej, która ma niewielki wpływ na rozwój mikroorganizmów [10].

Biodegradowalne substancje organiczne zawierają zarówno związki o małych, jak i dużych ciężarach cząsteczkowych, z czego związki o małych ciężarach cząsteczkowych ulegają bezpośredniemu metabolizmowi. Pozostałe związki, takie jak substancje humusowe, które zawierają dużo węgla organicznego, są częściowo rozkładane przez bakterie po działaniu enzymatycznym [11]. BRWO można podzielić na trzy części [12]:

- frakcja składająca się z substratów mających budowę związków o niewielkich ciężarach cząsteczkowych, bezpośrednio asymilowana przez bakterie,

- frakcja szybko hydrolizowana przez enzymy bakterii, reprezentowana przez polimery organiczne,

- frakcja organicznych cząsteczek, które ulegają powolnej hydrolizie pod wpływem enzymów.

Wzrost bakterii *Pseudomonas fluorescens* lub *Spirillum sp.* jest miarą zawartości przyswajalnego węgla organicznego (PWO) w wodzie. PWO stanowi pierwszą frakcję, natomiast BRWO, będący sumą wszystkich frakcji, jest tą częścią ogólnego węgla organicznego (OWO), która może być przyswojona i/lub zmineralizowana przez mikroorganizmy heterotroficzne [10]. W wyniku ozonowania oraz stosowania dwutlenku chloru następuje wzrost biodegradowalności rozpuszczonych substancji organicznych [14–16]. Wpływ chlorowania na zachowanie się substancji biodegradowalnych obecnych w wodzie badany był w znacznie mniejszym stopniu, stwierdzono jednak, że zawartość PWO wzrasta w wodzie poddanej chlorowaniu [10].

Utleniacze stosowane w oczyszczaniu wody są bardzo reaktywne i w związku z tym silnie przekształcają substancje organiczne zawarte w wodzie. Rozpad substancji organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym pod wpływem utleniaczy prowadzi do przemiany frakcji niebiodegradowalnej w biodegradowalną. Obecność BRWO jest niezbędnym czynnikiem do rozwoju bakterii. Biodegradowalność produktów ubocznych powstających w wyniku reakcji substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie z powszechnie stosowanymi utleniaczami może doprowadzić do zachwiania biologicznej stabilności wody, zwłaszcza w wypadku długich czasów retencji w sieci wodociągowej. Przedmiotem niniejszej pracy był wpływ chloru, dwutlenku chloru i ozonu na wzrost zawartości biodegradowalnego węgla organicznego w wodzie.

Do zidentyfikowanych – łatwo biodegradowalnych – produktów ubocznych, powstających w wodzie w wyniku utleniania, należą kwasy karboksylowe i aldehydy. Zawartość kwasów karboksylowych w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi nie jest normowana, bowiem nie stanowią one bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jednak są one związkami łatwo biodegradowalnymi, stanowią część biodegradowalnego węgla organicznego i tym samym mogą być jedną z przyczyn zachwiania biostabilności wody i tworzenia się biofilmu w sieci wodociągowej. Kwasy organiczne w wyniku ozonowania powstają w znacznie większych ilościach niż aldehydy [14–17], stąd większe może być ich znaczenie dla zmiany biostabilności wody.

Sposób tworzenia się kwasów, jako produktów ubocznych, jest ciągle niejasny i nie do końca poznany. Do najbardziej znaczących kwasów powstających podczas ozonowania należą kwas mrówkowy, octowy, a także szczawiowy. Ilość tworzących się kwasów wyraźnie zależy od dawki ozonu, mniej natomiast od czasu kontaktu utleniacza z substancjami organicznymi [16]. Wpływ na powstawanie kwasów karboksylowych przypisuje się również dwutlenkowi chloru [14], natomiast nie ma danych literaturowych na temat wpływu chloru na powstawanie kwasów karboksylowych w oczyszczonej wodzie.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań porównawczych nad powstawaniem kwasów organicznych pod wpływem powszechnie stosowanych utleniaczy, tj. ozonu, dwutlenku, chloru i chloru.

Metody badań

Badania wpływu utleniaczy na powstawanie biodegradowalnych związków organicznych prowadzono dla różnych rodzajów wód powierzchniowych, takich jak Warta (OWO=5,69 gC/m³), Bogdanka (OWO=5,32 gC/m³), Cybina (OWO=8,95 gC/m³), Główna (OWO=8,95 gC/m³) oraz wód podziemnych z Poznania (OWO=4,85 gC/m³, barwa 25 gPt/m³) i Piły (OWO=4,58 gC/m³, barwa 130 gPt/m³), a także na wodach modelowych zawierających rozpuszczony, komercyjnie dostępny, kwas huminowy o zawartości 5 g/m³, 10 g/m³ i 15 g/m³ oraz na koncentracie (OWO=71,81 gC/m³), uzyskanym przez zateżnienie substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie na membranach ceramicznych (urządzenie 3XS28, OBR Pleszew) [13].

Dwutlenek chloru produkowany był laboratoryjnie z chłoryny sodu i kwasu siarkowego [18]. Chlor dawkowy był w postaci podchlorynu sodu. Czas kontaktu wody z chlorem i dwutlenkiem chloru wynosił 24 godz. Ozon wytwarzano w aparacie laboratoryjnym Sorbios. W badaniach laboratoryjnych ozon wprowadzany był do próbki wody znajdującej się w szklanej kolumnie o pojemności 450 cm³. Pozostały utleniacz usuwany był w wypadku ozonu i dwutlenku chloru poprzez desorpcję (wydmuchanie), a w wypadku chloru – przy pomocy tiosiarczanu sodu.

Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny oznaczono metodą Joreta, polegającą na obserwacji ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w badanej wodzie inokulowanej florą bakteryjną charakterystyczną dla danej wody przez okres 5 dób [14]. Ogólny węgiel organiczny analizowany był z zastosowaniem analizatorów Labtoc (firma Pollution and Monitoring) oraz TOC1010 IOAnalytical (USA).

Kwasy organiczne oznaczono metodą chromatografii jonowej (Dionex DX500) z detekcją konduktometryczną (CD-20) na kolumnie analitycznej IonPac AS9HC, poprzedzonej kolumną ochronną IonPac AG9HC [15].

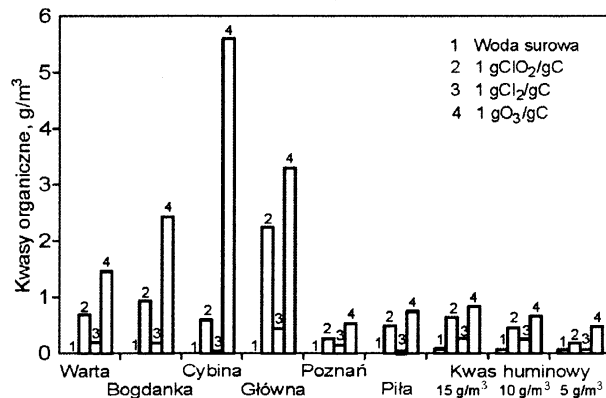
Rozkłady mas cząsteczkowych oznaczono przy pomocy chromatografii wykluczania (SEC) na chromatografie Waters z detektorem UV, z użyciem kolumny TosoHaas TSK gel G 3000 SWXL i kolumny ochronnej TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation, Japan) [15].

Dyskusja wyników badań

W dyskusji wyników szczególną uwagę zwrócono na powstawanie kwasów organicznych w wodzie oraz zmianę zawartości BRWO, w zależności od zastosowanego utleniacza.

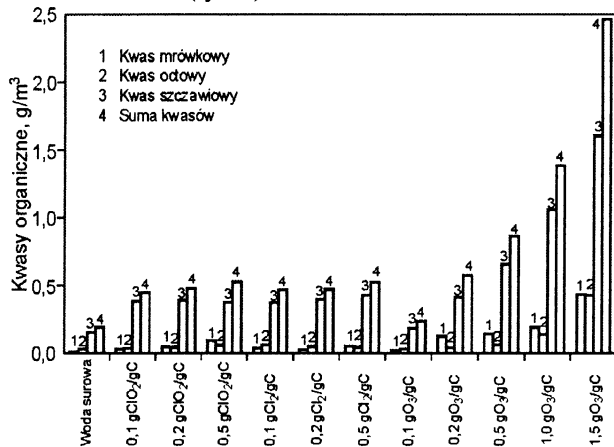
Wpływ utleniaczy na powstawanie kwasów organicznych

Badania porównawcze stosowania różnych utleniaczy na powstawanie kwasów organicznych prowadzono dla wód naturalnych oraz wody wzbogaconej handlowymi kwasami huminowymi. W wyniku zastosowania zarówno ozonu, dwutlenku chloru, jak i chloru powstały kwasy organiczne, przy czym największa ich ilość powstała wskutek działania ozonu, mniejsza dla dwutlenku chloru, a najmniejsza w wypadku chloru (rys. 1).



Rys. 1. Powstawanie kwasów organicznych podczas stosowania utleniaczy

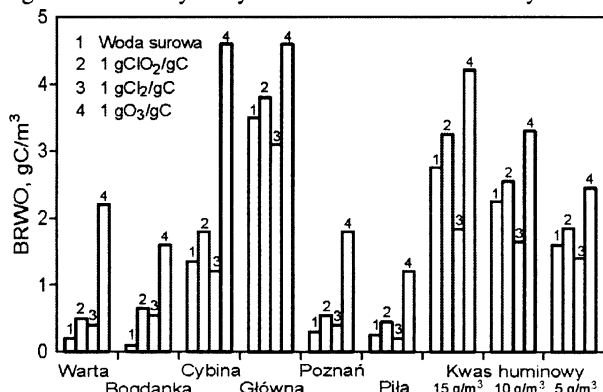
Wśród kwasów organicznych zidentyfikowano kwasy mrówkowy, octowy, szczawiowy, a w kilku wypadkach kwas ketomalonowy, przy czym w największych ilościach tworzył się kwas szczawiowy. Ilość powstających kwasów zależała od dawki utleniacza (rys. 2).



Rys. 2. Powstawanie kwasów organicznych pod wpływem ozonu, dwutlenku chloru i chloru dawkowego do wody z rzeki Bogdanki

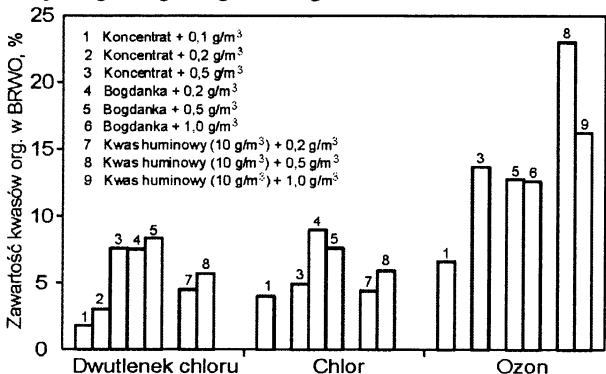
Wpływ utleniaczy na zawartość BRWO

Oprócz tworzących się kwasów kontrolowano także ilość biodegradowalnego węgla organicznego w wodzie surowej oraz poddanej działaniu różnych utleniaczy. Ilości powstającego BRWO w wybranych wodach zestawiono na rysunku 3.



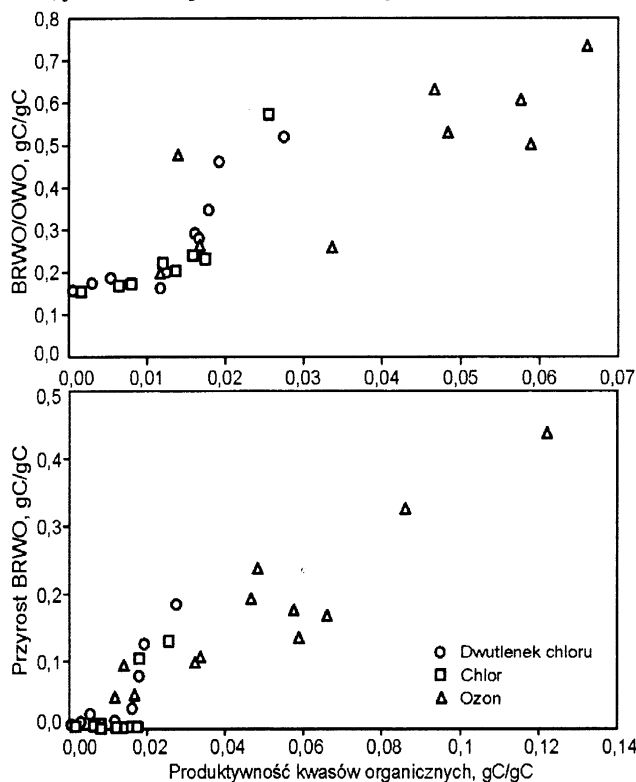
Rys. 3. Ilość biodegradowalnego węgla organicznego powstającego pod wpływem utleniaczy dla różnych rodzajów wód

Wszystkie wody surowe charakteryzowały się pewną naturalną zawartością BRWO, tj. $0,10 \pm 1,35 \text{ gC/m}^3$, natomiast roztwory kwasów huminowych zawierały BRWO w granicach $1,6 \pm 2,75 \text{ gC/m}^3$. Pod wpływem ozonu i dwutlenku chloru zawartość BRWO wyraźnie wzrastała. W wypadku ozonowania wzrost ten wynosił $1,2 \pm 4,6 \text{ gC/m}^3$, a w wypadku zastosowania dwutlenku chloru $-0,45 \pm 3,8 \text{ gC/m}^3$. Podczas stosowaniu chloru wielokrotnie zaobserwowano wzrost zawartości BRWO w granicach $0,2 \pm 3,1 \text{ gC/m}^3$, ale były również przypadki (Cybina, Główna, Piła, roztwór kwasów huminowych), gdy po chlorowaniu podatność na biodegradację była niższa niż dla wody surowej – prawdopodobnie z powodu powstawania związków chloroorganicznych o niewielkiej podatności na biodegradację. Przyjmując kryterium biostabilności wg pracy [11], które wynosi $0,15 \text{ gC/m}^3$ dla BRWO w temperaturze 20°C i $0,30 \text{ gC/m}^3$ dla BRWO w temperaturze 15°C dla wody chlorowanej, prawie wszystkie wody naturalne można by było uznać za niestabilne biologicznie. Stosowanie utleniaczy powoduje wzrost zawartości BRWO, co w wypadku zaniku środka dezynfekcyjnego pozostałego w sieci stwarza warunki do wtórnego rozwoju bakterii. Tworzące się kwasy organiczne stanowią tylko niewielką część BRWO (rys. 4). Wynosi ona $0,5 \pm 8\%$ BRWO dla dwutlenku chloru, $1 \pm 10\%$ dla chloru i $4 \pm 23\%$ dla ozonu. Te obserwacje są zgodne z wcześniej już zauważoną w pracy [20], a później również w innych [21,22], niepełną znajomością składu cząsteczkowego przy-swalanego węgla organicznego.



Rys. 4. Kwasy organiczne jako część BRWO dla koncentratu, wody z Bogdanki i kwasów huminowych (10 g/m^3)

Próbę znalezienia zależności pomiędzy zawartością BRWO i przyrostem jego zawartości pod wpływem utleniaczy a produktywnością wszystkich kwasów organicznych, wyrażoną jako OWO, przedstawiono na rysunku 5.



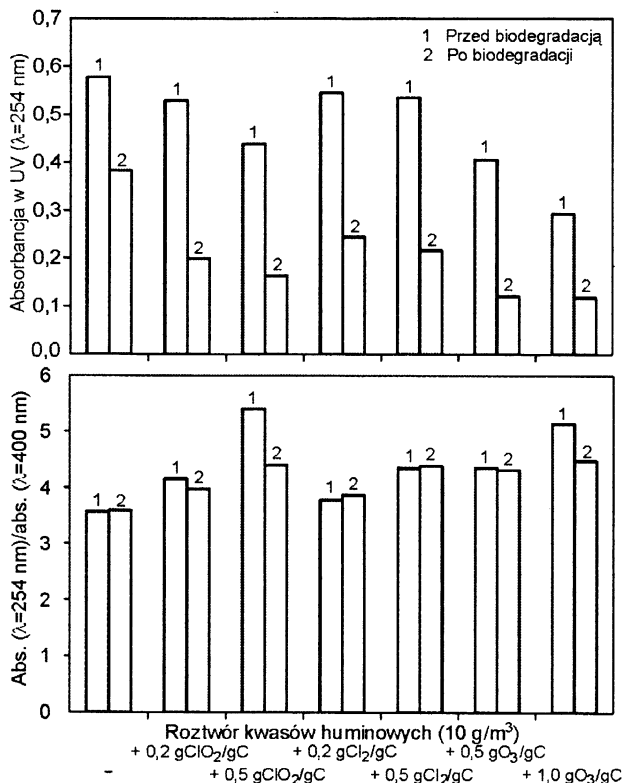
Rys. 5. Zawartość BRWO i jego przyrost (w przeliczeniu na 1 mgC), jako funkcja produktywności kwasów organicznych dla koncentratu, wody z Bogdanki i kwasów huminowych (10 g/m^3)

Współczynniki korelacji dla badanych zależności kształtowały się w granicach $0,50 \pm 0,87$. Najniższą korelację zanotowano dla zależności przyrostu BRWO od produktywności kwasów organicznych w wypadku chlorowania, co można tłumaczyć powstawaniem produktów chloroorganicznych opornych na biodegradację. W pozostałych wypadkach korelacja była znacznie lepsza. Można więc wnioskować, że ilość powstających kwasów organicznych może być wskaźnikiem wzrostu zawartości BRWO. Zawartość kwasów organicznych, choć stanowią one tylko niewielką część BRWO, może więc służyć jako wskaźnik biostabilności wody.

Zmiany struktury substancji organicznych pod wpływem utleniaczy

Badaniom nad zastosowaniem utleniaczy towarzyszyły obserwacje zmian absorbancji w UV przy długościach fali 254 nm i 400 nm oraz badania zmian rozkładu mas cząsteczkowych pod wpływem utleniaczy przy pomocy chromatografii wykluczania (SEC). Stosowanie utleniaczy skutkowało obniżeniem absorbancji w UV ($\lambda=254 \text{ nm}$), co świadczyło o zmniejszeniu zawartości aromatycznych związków organicznych w wodzie, przy czym biodegradacja spowodowała dalsze ich usuwanie i spadek absorbancji w UV (rys. 6).

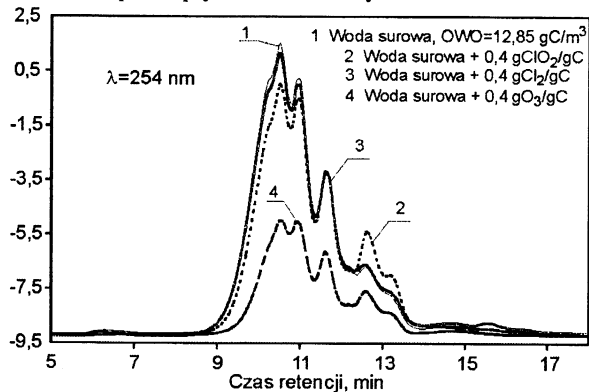
Niektórzy autorzy jako parametr opisujący zmiany w strukturze substancji organicznych proponują stosunek absorbancji w UV ($254 \text{ nm}/400 \text{ nm}$). Zmiany tego wskaźnika dla wody modelowej (kwasy huminowe 10 g/m^3) przedstawiono w dolnej części rysunku 6. Zauważono wyraźny wzrost wartości tego wskaźnika pod wpływem dwutlenku chloru, chloru



Rys. 6. Zmiany absorpcji w UV wskutek działania utleniaczy i biodegradacji (roztwór kwasów huminowych)

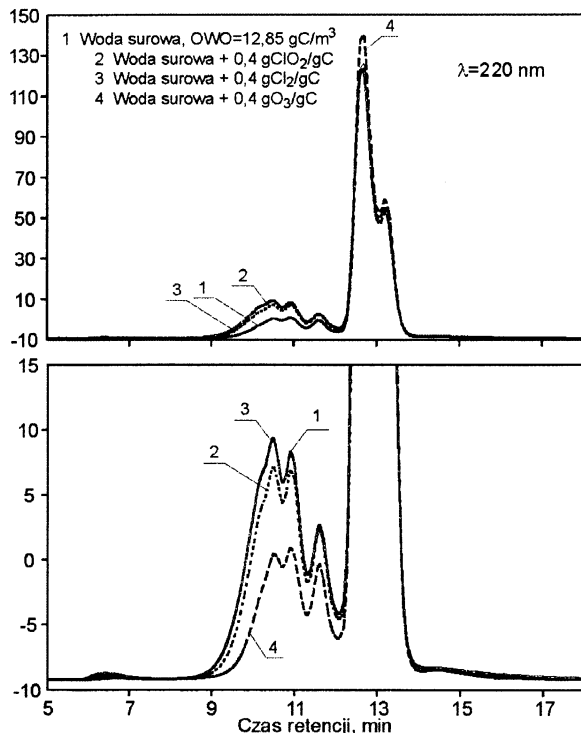
i ozonu, co świadczyło o rozpadzie cząsteczek i zmniejszaniu się ich ciężarów cząsteczkowych pod wpływem tych utleniaczy [19], a także utratą charakteru aromatycznego cząsteczek. Mniejsze cząsteczki były bardziej biodostępne, co tłumaczy wzrost zawartości BRWO.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono zmiany struktury substancji organicznych dla wody z rzeki Główniej ($\lambda=254$ nm i $\lambda=220$ nm) pod wpływem utleniaczy.



Rys. 7. Zmiana rozkładu mas cząsteczkowych substancji organicznych w wodzie z rzeki Główniej ($\lambda=254$ nm)

Największe zmiany zaobserwowano pod wpływem ozonu. Dla całego analizowanego zakresu ciężarów cząsteczkowych zaobserwowano istotny spadek intensywności absorpcji w UV przy $\lambda=254$ nm, spowodowany rozpadem struktur aromatycznych w cząsteczkach substancji organicznych pod wpływem utleniacza, natomiast przy $\lambda=220$ nm zaobserwowano wzrost intensywności pasm rejestrujących obecność cząsteczek o masach poniżej 300 Da, co mogło być związane z powstaniem dużych ilości kwasów organicznych i wzrostem zawartości BRWO (rys. 1 i 3). W wypadku zastosowania chloru zmniejszyła się zawartość BRWO i tę niewielką reaktywność



Rys. 8. Zmiana rozkładu mas cząsteczkowych substancji organicznych w wodzie z rzeki Główniej ($\lambda=220$ nm)

substancji organicznych z chlorem potwierdza rozkład mas cząsteczkowych przy $\lambda=254$ nm i $\lambda=220$ nm. Po reakcji z chlorem rozkład mas cząsteczkowych praktycznie nie uległ zmianie, a powstanie kwasów karboksylowych po chlorowaniu było potwierdzone jedynie niewielkim wzrostem absorpcji w UV dla małych cząsteczek (<300 Da). Chlor z substancjami organicznymi reaguje głównie poprzez reakcje podstawienia, natomiast inne środki dezynfekcyjne reagują jak typowe utleniacze. Analiza chromatogramów wskazuje, iż po reakcji z dwutlenkiem chloru rozpadowi ulegały cząsteczki z zakresu 3500+500 Da, a na ich miejsce powstały cząsteczki o niższych masach (<300 Da).

Podsumowanie

Stosowanie podstawowych utleniaczy, będących jednocześnie środkami dezynfekcyjnymi (O₃, ClO₂, Cl₂), zmienia strukturę substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie – wielocząsteczkowe związki (zwłaszcza aromatyczne) reagują z utleniaczami, co doprowadza do powstania produktów o niższych ciężarach cząsteczkowych (m.in. kwasów organicznych), które są łatwiej dostępne biologicznie. Pod wpływem wszystkich utleniaczy, a nie tylko wskutek ozonowania, tworzą się łatwo biodegradowalne kwasy organiczne, takie jak kwas mrówkowy, octowy i szczawiowy. Największa ilość kwasów organicznych i BRWO tworzy się wskutek ozonowania, mniejsza zaś w wypadku stosowania dwutlenku chloru, a najmniejsza na skutek chlorowania. Stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy dawką środka dezynfekcyjnego a ilością tworzących się kwasów organicznych, które tworzyły się tak długo, jak długo obecna była w wodzie pozostałość środka dezynfekcyjnego.

Zaobserwowano stosunkowo wysoką korelację pomiędzy zawartością BRWO i przyrostem zawartości BRWO a produktywnością kwasów organicznych, zwłaszcza w wypadku

zastosowania dwutlenku chloru i ozonu. Ilość kwasów organicznych powstających pod wpływem ozonu i dwutlenku chloru wskazuje na wzrost biodostępności rozpuszczonego węgla organicznego, co w konsekwencji może być wskaźnikiem niestabilności biologicznej wody.

Wyraźny wzrost zawartości substancji łatwo biodegradowalnych wskutek stosowania silnych utleniaczy, w wypadku zaniku środka dezynfekcyjnego, stwarza korzystne warunki do rozwoju bakterii i wzrostu biofilmu w sieci wodociągowej. Dotyczy to głównie wód o dużej zawartości rozpuszczonego węgla organicznego. Z tego względu bardzo ważne jest usunięcie jak największej ilości substancji organicznych z wody, które w wypadku utleniania stają się prekursorami produktów ubocznych, w tym również łatwo biodegradowalnych.

LITERATURA

1. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 7–12.
2. S. BIŁOZOR J. NAWROCKI: Stabilność biologiczna wody. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, ss. 99–106.
3. CH. CHU, CH. LU: Effects of oxalic amid on the regrowth of heterotrophic bacteria in the distributed drinking water. *Chemosphere*, 2004, No. 57, pp. 531–539.
4. M. BONALAM, L. MATHIEU, S. FASS, J. CAVARD, D. GATEL: Relationship between coliform culturability and organic matter in low nutritive waters. *Water Research* 2002, Vol.36, pp. 2618–2626.
5. J. P. CHANDY, M. L. ANGLES: Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Water Research*, 2001, Vol. 35, No. 11, pp. 2677–2682.
6. N. B. HALLAM, J. R. WEST, C. F. FORSTER, J. SIMMS: The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Water Research*, 2001, Vol. 35, No. 17, pp. 4063–4071.
7. O. M. ZACHEUS *et al.*: Bacterial biofilm formation on polyvinyl chloride, polyethylene and stainless steel exposed to ozonated water. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 1, pp. 63–70.
8. V. LUND, K. ORMEROD: The influence of disinfection processes on biofilm formation in water distribution systems. *Water Research*, 1995, Vol. 29, No. 4, p. 1013.
9. P. W. BUTTERFIELD *et al.*: Minimizing biofilm in the presence of iron oxides and humic substances. *Water Research* 2002, Vol. 36, pp. 3898–3910.
10. CH. J. VOLK, M. W. LE CHEVALLIER: Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *Journal AWWA*, 2002, Vol. 94, No. 6, pp. 112–123.
11. C. J. VOLK, C. RENNER, C. ROBERT, J.C. JORET: Comparison of two techniques for measuring biodegradable dissolved organic carbon in water. *Environ. Technol.*, 1994, Vol. 15, pp. 545–556.
13. C. J. VOLK, M. LE CHEVALLIER: Assessing biodegradable organic matter. *Journal AWWA*, 2000, Vol. 92, No. 5, pp. 64–76.
14. J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 2004, Vol. 38, pp. 547–558.
15. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study. *Water Research*, 2004, Vol. 38, pp. 1044–1054.
16. J. NAWROCKI, J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, A. DĄBROWSKA, S. BIŁOZOR, W. ILECKI: Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation. *Ozone Science & Engineering*, 2003, Vol. 25, pp. 53–62.
17. S. BIŁOZOR, W. ILECKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Powstanie podatnych na biodegradację produktów ozonowania i ich usuwanie w złożu biologicznie aktywnych filtrów węglowych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”, PZITS, Poznań–Gdańsk 2002, s. 673.
18. A. GAGNON, S. D. J. BOOTH, S. PELDSZUS, D. MUTTI, F. SMITH, P. M. HUCK: Carboxylic acids: formation and removal in full-scale plants. *Journal AWWA*, 1997, Vol. 89, No. 8, pp. 88–97.
19. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC 1992.
20. S. TRULLEYOVA, M. RULIK: Determination of biodegradable dissolved organic carbon in waters: comparison of batch methods. *The Science of the Total Environment*, 2004, Vol. 332, pp. 253–260.
21. H. WEINBERG: Disinfection byproducts in drinking water: The Analytical Challenge. *Anal. Chem.*, 1999, 71, pp. 801A–808A.
22. E. T. URBANSKY, M. L. MAGNUSON: Analyzing drinking water for disinfection byproducts. *Anal. Chem.*, 2002, Vol. 74, No. 9, pp. 260A–267A.
23. S. D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Anal. Chem.*, 2003, Vol. 22, No. 10, pp. 666–684.

Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Nawrocki, J. Effect of Chlorine, Chlorine Dioxide and Ozone on the Biological Stability of Water. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 33–37.

Abstract: Before being sent to the distribution system, treated water is disinfected with various oxidants, *i.e.* O₃, ClO₂, and Cl₂. The application of conventional disinfectants changes the molecular structure of aquatic natural organic matter (NOM). The oxidation of the NOM components with oxidants mainly brings about the break-up of the molecules into smaller fragments and a decrease in aromaticity. Ozonation, as well as oxidation, of NOM with chlorine dioxide and chlorine stimulates the formation of significant amounts of biodegradable oxidation by-products such as carboxylic acids (*i.e.* acetic, formic and

oxalic acids). Carboxylic acids account for only 1 to 20% of the biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) content. The increase of their concentration in treated water indicates a rise in the amount of the total BDOC formed in the oxidation reaction. The concentration of carboxylic acids in potable water has not been normalized since there is no direct threat for human health connected with their presence in water. However, the high propensity of carboxylic acids to biodegradation may have serious consequences for the biological stability of the water. As carboxylic acids are part of BDOC, their presence in the distributed water may stimulate the regrowth of microorganisms and the development of biofilms on the walls of the pipes.

Keywords: Biological stability, natural organic matter, organic acids, ozone, chlorine dioxide, chlorine.