

Maria Świdarska-Bróz, Małgorzata Wolska

Ocena wtórnego zanieczyszczenia niestabilnej chemicznie wody w systemie dystrybucji

Zjawisko wtórnego zanieczyszczenia wody podczas jej transportu do odbiorców stwierdza się w wielu systemach wodociągowych. Niepożądane zmiany jakości wody dotyczą najczęściej równocześnie składu fizyczno-chemicznego i bakteriologicznego. Zmiany te są skutkiem procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących zarówno w sieci, jak i instalacjach wodociągowych [1]. Główną przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody jest brak stabilności chemicznej i biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, a także zmienne warunki hydrauliczne panujące w systemie dystrybucji, zbyt długi czas transportu wody, niewystarczająca ilość lub brak dezynfektanta w całym systemie dystrybucji oraz niewłaściwy stan techniczny i sanitarny systemu [2,3]. Zapewnienie stabilności chemicznej i biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej jest jednym z zasadniczych warunków zapobiegających wtórnemu zanieczyszczeniu wody. Brak stabilności chemicznej powoduje korozję metalowych elementów systemu dystrybucji bądź wytrącanie z wody trudno rozpuszczalnych związków, głównie węglanu wapnia, natomiast brak stabilności biologicznej i dezynfektanta w wodzie skutkuje rozwojem mikroorganizmów tworzących tzw. biofilm na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych [4]. Zdeponowane w rurociągach osady chemiczne i biologiczne są źródłem zanieczyszczeń wtórnych, wypłukiwanych przede wszystkim w warunkach nagłego wzrostu prędkości przepływu wody.

O poziomie wtórnego zanieczyszczenia wody i rodzaju uwalnianych do niej zanieczyszczeń współdecydują ilość i skład chemiczny osadów zgromadzonych w rurociągach, rodzaj i liczebność mikroorganizmów zasiedlających biofilm oraz stopień agresywności korozyjnej wody. Na ogół największe wtórne zanieczyszczenie wody ma miejsce w systemach dystrybucji wykonanych z materiałów łatwo ulegających korozji (żeliwo, stal), a tym samym stanowiących dobre podłoże do rozwoju biofilmu.

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule było określenie zmian składu fizyczno-chemicznego niestabilnej chemicznie wody w systemie dystrybucji wykonanym głównie z materiałów korodujących.

Przedmiot i zakres badań

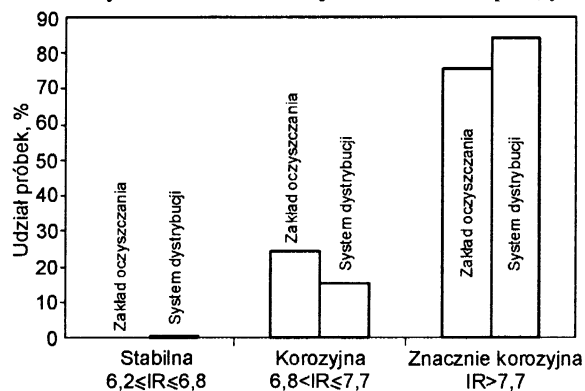
Przedmiotem badań były próbki wody pobrane w zakładzie oczyszczania wody powierzchniowej w miejscu wprowadzania jej do sieci wodociągowej oraz z dwunastu zaworów

czterpalnych, zlokalizowanych w systemie dystrybucji. Analizowany fragment sieci systemu dystrybucji wody oraz instalacje (wszystkie o śr. 32 mm) wykonane są z żeliwa, stali oraz stali ocynkowanej lub żeliwa ocynkowanego. Jedynie woda pobrana z dwóch punktów pomiarowych kontaktowała się z materiałem syntetycznym. W pierwszym punkcie był to PE-HD, z którego wykonane było przyłącze, natomiast w drugim – PE-HD (przyłącze) i PVC (instalacja).

Zmiany składu fizyczno-chemicznego wody wodociągowej w systemie dystrybucji określono porównując wartości wskaźników jakości próbek wody pobranych z zaworów czterpalnych z jakością wody wprowadzanej do sieci. Do oceny stopnia agresywności korozyjnej wody wykorzystano indeksy Langeliera (IL) i Ryznara (IR) oraz zawartość agresywnego dwutlenku węgla w wodzie. Badania obejmowały wybrane wskaźniki jakości wody, oznaczone zgodnie z obowiązującymi normami.

Wyniki badań

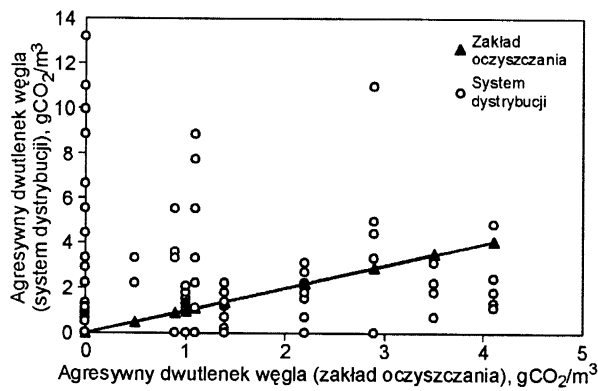
Wartości wskaźników jakości wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, poza zawartością chloru wolnego, odpowiadały wymaganiom stawianym wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (tab. 1), lecz większość próbek wody charakteryzowała się brakiem stabilności chemicznej. Analiza wartości indeksów korozyjności wykazała, że wszystkie próbki wody z zakładu oczyszczania, ze względu na wartość IR, i 54,6% próbek, z uwagi na IL, charakteryzowały się korozyjnością. W 42,4% próbek wody wprowadzanej do sieci wodociągowej obecny był agresywny dwutlenek węgla, którego zawartość nie przekraczała $4,1 \text{ gCO}_2/\text{m}^3$. Podczas transportu wody w systemie dystrybucji zwiększył się zarówno poziom jej agresywności korozyjnej (tab. 2 i rys. 1), jak i zawartość agresywnego dwutlenku węgla (rys. 2). Równocześnie w 60% próbek wody stwierdzono zmniejszenie wartości pH (rys. 3).



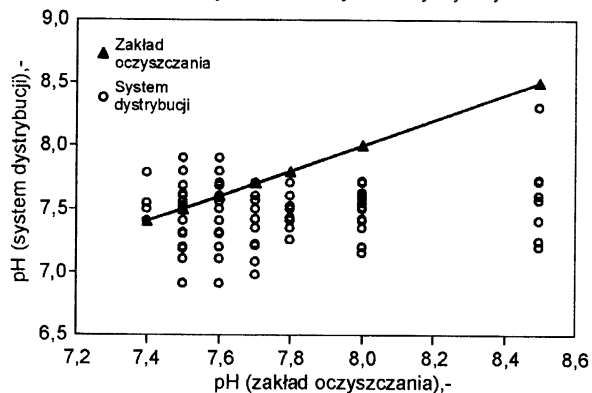
Rys. 1. Udział próbek wody o różnym poziomie korozyjności

Tabela 1. Charakterystyka jakości wody z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji

Wskaźnik, jednostka	Zakład oczyszczania		System dystrybucji	
	wartość średnia	zakres wartości	wartość średnia	zakres wartości
pH,-	-	7,4÷8,5	-	5,7÷8,3
Przewodność właściwa, $\mu\text{S}/\text{cm}$	575	480÷693	596	429÷732
Barwa, gPt/m^3	4	1÷9	8	1÷22
Mętność, NTU	0,3	0,1÷0,5	1,3	0,2÷8,1
Azot amonowy, gN/m^3	0,11	0,03÷0,17	0,13	0,01÷0,36
Azotany, gN/m^3	11,3	0,6÷20,4	9,9	0,6÷20,4
Ogólny węgiel organiczny, gC/m^3	3,77	0,95÷5,20	3,66	0,55÷6,99
Żelazo ogólne, gFe/m^3	0,010	0,003÷0,020	0,160	0,010÷0,630
Twardość ogólna, $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$	274	208÷362	287	201÷382
Zasadowość ogólna, val/m^3	2,9	2,2÷3,5	3,0	2,1÷5,5
Agresywny dwutlenek węgla, gCO_2/m^3	0,8	0,0÷4,1	2,0	0,0÷13,2
Tlen rozpuszczony, gO_2/m^3	6,0	5,8÷6,4	0,9	0,5÷2,1
Chlor wolny, gCl_2/m^3	0,99	0,04÷1,65	0,10	0,00÷1,39
Dwutlenek chloru, gClO_2/m^3	0,28	0,09÷0,55	0,07	0,00÷0,55



Rys. 2. Zawartość agresywnego dwutlenku węgla w wodzie z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji



Rys. 3. pH wody z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji

Wzrost stężenia jonów wodorowych spowodowany był prawdopodobnie uwalnianiem do wody produktów przemian metabolicznych mikroorganizmów o charakterze kwasowym oraz hydrolizy zanieczyszczeń (również kwasowej), w tym produktów korozji żeliwa i stali, zdeponowanych na powierzchniach przewodów wodociągowych [5].

Tabela 2. Udział próbek wody (korozyjnych i niekorozyjnych) z uwagi na wartość indeksu Langeliera

Woda	Zakład oczyszczania	System dystrybucji
Niekorozyjna	45,4%	28,0%
Korozyjna	54,6%	72,0%

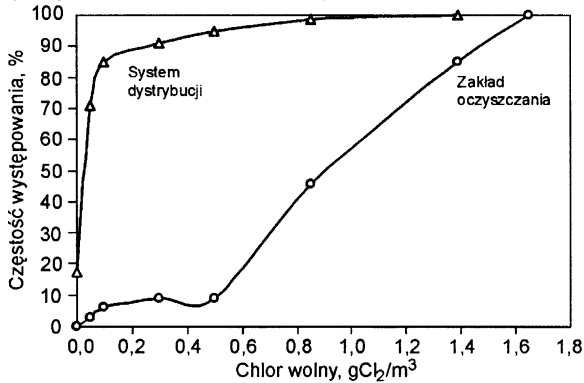
Zarówno zmniejszenie pH wody, jak i zwiększenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla spowodowały wzrost poziomu korozyjności wody i sprzyjały rozpuszczaniu produktów korozji. Negatywnym skutkiem braku stabilności wody były korozja metalowych elementów systemu dystrybucji i gromadzenie się w nim produktów korozji, które były uwalniane do wody w formie rozpuszczonej, koloidalnej i zawieszanej, powodując jej wtórne zanieczyszczenie. O znacznym poziomie tego zanieczyszczenia świadczy porównanie zakresów i średnich wartości wskaźników jakości wody z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji (tab. 1.) oraz udział próbek wody z zaworów czerpalnych niespełniających wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (tab. 3.).

Tabela 3. Udział próbek wody z systemu dystrybucji niespełniających wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Wskaźnik	Udział próbek, %
pH	0,9
Barwa	6,7
Mętność	40,4
Żelazo ogólne	35,4
Chlor wolny	92,9

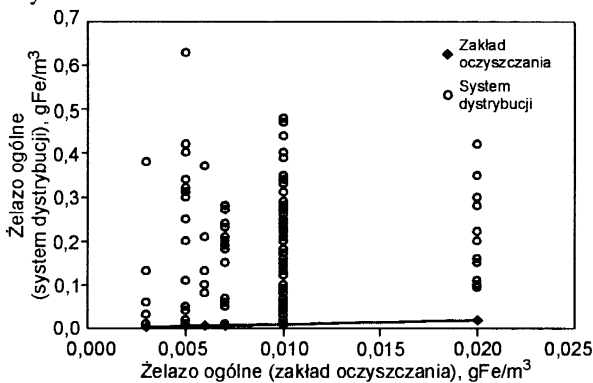
Przyczyną niewłaściwej jakości wody z zaworów czerpalnych były najczęściej ponadnormatywna mętność, zwiększona zawartość związków żelaza i nadmierna barwa, a także zbyt mała zawartość chloru wolnego. Zmniejszenie zawartości dezynfektantów (Cl_2 i ClO_2) oraz tlenu rozpuszczonego w wodzie z systemu dystrybucji spowodowane było najprawdopodobniej ich zużyciem w procesach utleniania zanieczyszczeń zredukowanych, obecnych w wodzie i osadach zdeponowanych w przewodach wodociągowych [6], a w wypadku chloru wolnego – także chlorowaniem substancji organicznych obecnych w systemie wodociągowym [7,8]. Nie można również wykluczyć zużycia tych utleniaczy w depolaryzacji katody ogniwo korozyjnych, a w wypadku tlenu rozpuszczonego – dodatkowo zmniejszenia jego rozpuszczalności w wyższej temperaturze, jaką charakteryzowała się woda pobrana z zaworów czerpalnych. Zużycie dezynfektantów było na tyle duże, że w 28,7% próbek wody z systemu dystrybucji stwierdzono

brak dwutlenku chloru, a w 79,4% zawartość chloru wolnego była mniejsza od $0,1 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (rys. 4). Już w wodzie z zaworu czerpalnego zlokalizowanego najbliżej zakładu oczyszczania wody (w odl. 2380 m) stwierdzono również mniejszą od wymaganej zawartość chloru wolnego.



Rys. 4. Zawartość chloru wolnego w wodzie z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji

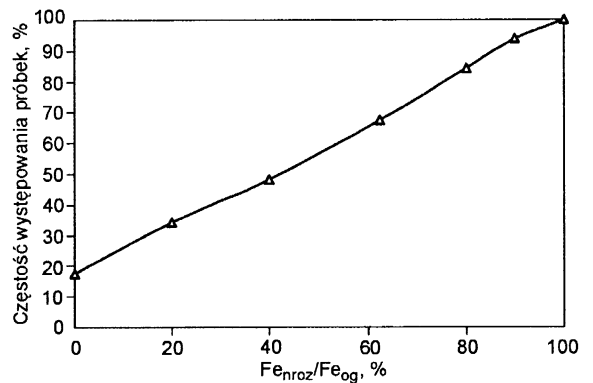
O wtórnym zanieczyszczeniu wody produktami korozji żeliwa i stali świadczy fakt, iż 96,8% próbek wody z zaworów czerpalnych zawierało więcej żelaza ogólnego (rys. 5), niż woda wprowadzana do sieci wodociągowej, a w 35,4% próbek przekroczyło wartość dopuszczalną. Zmienność wartości tego wskaźnika w okresie badań była bardzo duża ($0,01+0,63 \text{ gFe}/\text{m}^3$), a maksymalna zawartość żelaza ogólnego w wodzie z systemu dystrybucji była aż 126,7-krotnie większa od stwierdzonego w wodzie odpływającej z zakładu oczyszczania (rys. 5). Ilość związków żelaza wypłukiwanych do wody była na tyle duża, że stwierdzono zwiększenie zawartości żelaza ogólnego w wodzie, która w końcowym odcinku (przyłącze i instalacja) kontaktowała się z PE-HD i PVC. Spowodowane to było najprawdopodobniej transportem produktów korozji żeliwa z magistralnego i/lub rozdzielczego przewodu wodociągowego, co może mieć miejsce w warunkach zwiększonego poboru wody.



Rys. 5. Zawartość żelaza ogólnego w wodzie z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji

Wśród związków żelaza uwalnianych do wody dominowały jego formy nierozpuszczone, których obecność w ilości $0,01+0,46 \text{ gFe}/\text{m}^3$ stwierdzono w 82,4% próbek wody. Średni udział żelaza nierozpuszczonego w żelazie ogólnym w wodzie z systemu dystrybucji wyniósł 41,9%, a maksymalny – 100% (rys. 6).

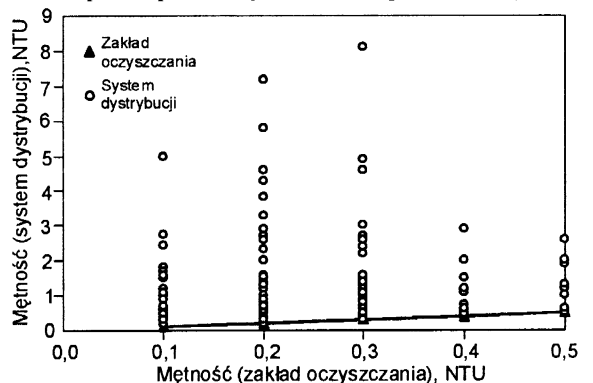
W zdecydowanej większości próbek wody pobranych z zaworów czerpalnych dominowało żelazo(III), natomiast obecność żelaza(II) stwierdzono przede wszystkim w próbkach wody pozbawionych dezynfektantów. Prawdopodobną przyczyną obecności żelaza(II) mogło być uwalnianie do wody



Rys. 6. Udział żelaza nierozpuszczonego w żelazie ogólnym w wodzie z systemu dystrybucji

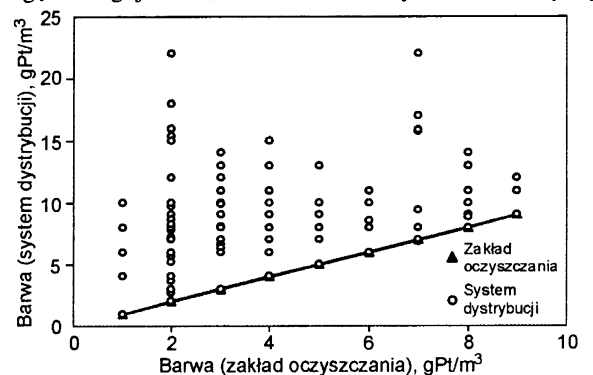
takich związków, jak np. FeSO_4 lub FeS , oraz chemiczna lub mikrobiologiczna redukcja Fe(III) do Fe(II) , zachodząca w warunkach redukcyjnych, które mogą panować w osadach zdeponowanych w przewodach wodociągowych.

Wzrost zawartości żelaza ogólnego, a w szczególności jego nierozpuszczonych związków, był przyczyną zwiększenia mętności wody pobranej z zaworów czerpalnych. Dowodem tego były korelacje liniowe stwierdzone między mętnością a zawartością żelaza ogólnego i nierozpuszczonego, opisane równaniami $M=7,152\text{Fe}_{\text{og}}+0,1299$ ($R=0,72$, $n=194$, $p>99,99\%$) oraz $M=8,955\text{Fe}_{\text{roz}}+0,433$ ($R=0,70$, $n=130$, $p>99,99\%$). Mętność próbek wody pobranych z zaworów czerpalnych była nawet 50-krotnie większa od stwierdzonej w wodzie tłocznej ze stacji oczyszczania, a w 40,4% próbek przekroczyła wartość dopuszczalną (rys. 7).



Rys. 7. Mętność wody z zakładu oczyszczania i w systemie dystrybucji

W większości próbek wody (81,4%) stwierdzono wzrost intensywności barwy (rys. 8), czego przyczyną były związki żelaza, a w szczególności Fe(III) , o czym mogą świadczyć równania $B=19,337\text{Fe}_{\text{og}}+4,6504$ ($R=0,65$; $n=194$; $p>99,99\%$) i $B=24,354\text{Fe(III)}+4,7843$ ($R=0,72$, $n=122$, $p>99,99\%$). Na uwagę zasługuje fakt, iż wzrost intensywności barwy był



Rys. 8. Barwa wody z zakładu oczyszczania i z systemu dystrybucji

proporcjonalny do ubytku zawartości chloru wolnego w wodzie. Prawdopodobnie chlor m.in. był używany do utleniania Fe(II) do Fe(III), a więc powstawania barwnych związków żelaza(III).

Duża zmienność zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie i brak jednoznacznego kierunku zmian tego wskaźnika (wzrost w 43,6%, zmniejszenie w 53,8 % próbek wody, a w 2,6% brak zmian) wskazują, że były one wypadkową uwalniania do wody organicznych składników osadów, zużycia substancji organicznych przez mikroorganizmy oraz chemicznej mineralizacji tych substancji, o czym może świadczyć duże zużycie dezynfektantów w systemie dystrybucji. Poziom zanieczyszczenia organicznego wody był odwrotnie proporcjonalny do zawartości azotu amonowego. Stwierdzony wzrost zawartości azotu amonowego w wodzie mógł być sumą azotu amonowego powstającego w wyniku deaminacji aminokwasów, będących składnikiem białek (pochodzących z rozkładu obumarłych mikroorganizmów i pozakomórkowych polimerów) i obecnych wśród produktów przemian metabolicznych drobnoustrojów, oraz azotu amonowego zaadsorbowanego na powierzchni cząstek stałych osadów wypłukanych do wody. Analiza wyników badań nie pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że przyczyną wzrostu zawartości azotu amonowego w wodzie była redukcja azotanów, gdyż w wielu próbkach wody zmiany zawartości tych jonów nie wskazywały na przebieg tego procesu.

Stwierdzone w 64% próbek zwiększenie wartości przewodności wody było małe i w większości próbek nie przekroczyło 10% wartości stwierdzonej w wodzie z zakładu oczyszczania, co oznacza, iż o wtórnym zanieczyszczeniu wody decydowały przede wszystkim koloidy i zawiesiny, czego miarą był wykazany duży wzrost mętności próbek wody. Zmiany zasadowości wody nie przekroczyły $0,5 \text{ val/m}^3$, a różnice w twardości ogólnej wody pobranej z systemu dystrybucji oraz z zakładu oczyszczania wynosiły zaledwie do 10%. Zmiany twardości i zasadowości wody prawdopodobnie związane były z brakiem równowagi węglanowo-wapniowej wody w sieci wodociągowej.

Wnioski

◆ Brak stabilności chemicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej współdecydował o niepożądanych zmianach jej składu fizyczno-chemicznego w systemie dystrybucji.

◆ Źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci były przede wszystkim produkty korozji żeliwa i stali, których wypłukiwanie do wody wodociągowej powodowało wzrost zawartości żelaza ogólnego oraz mętności i intensywności barwy. Wśród związków żelaza uwalnianych do wody wodociągowej dominowały jego nierozpuszczone formy.

◆ Bardzo duże zużycie dezynfektantów w systemie dystrybucji stworzyło warunki do wtórnego rozwoju mikroorganizmów, których aktywność metaboliczna współdecydowała o zakwaszeniu i zanieczyszczeniu azotem amonowym większości próbek wody pobranych z zaworów czerpalnych.

LITERATURA

1. 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.
2. L. S. MCNEILL, M. EDWARDS: Iron pipe corrosion in distribution systems. *Journal AWWA*, 2001, No. 7, pp. 88–99.
3. J. CZABAN i in.: Dynamika wzrostu chropowatości rurociągów w systemie wód kopalniano-technologicznych. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Melioracje XXXVII*, nr 194, Wrocław 1990.
4. K. OLAŃCZUK-NEYMAN: Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, tom 1, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
5. M. ŚWIDARSKA-BRÓZ i in.: Badania i ocena składu chemicznego i stanu sanitarnego osadów z sieci wodociągowej m. Wrocławia. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr SPR-8, Wrocław 2002.
6. A. KATZ, N. NARKIS: Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts. *Water Research*, 2001, No. 1, pp. 100–108.
7. M. J. RODRIGUEZ, J. B. SERADEL: Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Research*, 2001, No. 6, pp. 1572–1586.
8. T. HRYNASZKIEWICZ, M. KUCHARSKI: Model matematyczny do obliczania stężenia THM w chlorowanej wodzie. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 3, ss. 7–12.

Świdarska-Bróz, M., Wolska, M. **WRecontamination of Chemically Unstable Water in the Distribution System.** *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 35–38.

Abstract: Chemical instability is the main contributor to the deterioration of water quality during transport in the distribution system. In the investigated water distribution system, the most noticeable changes in the water quality parameters were those in total and insoluble iron concentrations, colored matter content and turbidity. The persistence of low disinfectant concentrations

promoted bacterial regrowth and water contamination due to the metabolism of bacterial by-products. The processes that occurred in the distribution system during water transport enhanced the corrosivity of the water, which favored the dissolution of pipe encrustation. The dominating pollutants were found to be products of cast iron and steel pipe corrosion.

Keywords: Water corrosivity, chemical stability, distribution system, tap water, corrosion products.