

Urszula Raczyk-Stanisławiak, Ewa Ciemniecka, Joanna Świetlik, Jacek Nawrocki

## Usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych w procesie biofiltracji

W ostatnich latach kładzie się duży nacisk na potrzebę usuwania z oczyszczanych wód naturalnych substancji organicznych (NOM – natural organic matter), ze szczególnym uwzględnieniem biodegradowalnej frakcji tych substancji. Skuteczne usuwanie biodegradowalnych substancji organicznych, definiowanych także jako biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO), z ujmowanych wód odgrywa niezwykle ważną rolę w oczyszczaniu oraz dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia. Na skutek tego woda zostaje pozbawiona substancji odżywczych potrzebnych do rozwoju i wzrostu bakterii, co daje jej odpowiednią stabilność biologiczną. Zgodnie z definicją zaproponowaną przez Rittmanna i Snoeyinka, woda stabilna biologicznie to taka, która nie podtrzymuje rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej [1]. Stabilność biologiczna wody zależy od odpowiedniej zawartości pozostałego środka dezynfekcyjnego w wodzie, a także od zawartości substratów odżywczych, niezbędnych do rozwoju mikroorganizmów, w tym przede wszystkim biodegradowalnych substancji organicznych [2–5]. Według Lehtoli i wsp. [6] wzrost bakterii w sieci i urządzeniach wodociągowych zależy od zawartości biologicznie przyswajalnego fosforu w wodzie. Srinivasan i Harrington [7] opracowali natomiast krzywe biostabilności wody dezynfekowanej chlorem i chloraminami, obrazujące graficzną zależność wzrostu mikroorganizmów w obecności dezynfektanta i substratów decydujących o rozwoju bakterii.

Do głównych skutków zachwiania stabilności biologicznej wody należą wtórny rozwój mikroorganizmów, bardzo często związany z powstawaniem biofilmu, intensyfikacja procesów korozji, kolmatacja przewodów wodociągowych, zwiększone zużycie środka dezynfekcyjnego, a także wtórne zanieczyszczenie zarówno bakteriologiczne, jak i fizyczno-chemiczne wody [8–12]. Servais i wsp. [13] podkreślają, że rozwój bakterii w sieci dystrybucyjnej jest powodem zwiększenia intensywności barwy, mętności, a także pogorszenia smaku i zapachu wody. Mikroorganizmy obecne w biofilmie intensyfikują korozję metali, z których wykonana jest sieć, mogą wytwarzać metabolity o charakterze kwasowym zwiększające korozyjność wody, hamują powstawanie powłok antykorozyjnych, przyczyniają się do powstawania tlenowych ogniw stężeńowych na powierzchniach metali, a także stwarzają warunki do powstawania korozji podosadowej z udziałem mikroorganizmów beztlenowych, np. redukujących siarczany [14]. Praktycznie wszystkie mikroorganizmy obecne w biofilmie uczestniczą w korozji mikrobiologicznej, przy czym główną rolę przypisuje się bakteriom żelazowym i siarkowym [15].

Najczęściej stosowaną metodą usuwania biodegradowalnych substancji organicznych z wody jest proces biofiltracji, poprzedzony najczęściej ozonowaniem wody. W procesie tym usunięta zostaje frakcja substancji organicznych charakteryzująca się wysoką reaktywnością w stosunku do środków dezynfekcyjnych, co z kolei skutkuje obniżeniem zapotrzebowania wody na środek dezynfekcyjny oraz małą zawartością produktów ubocznych dezynfekcji. We wcześniejszych pracach własnych [16,17] wykazano, że jakkolwiek ozonowanie i filtracja przez biologicznie aktywne złoża węglowe usuwają znaczną część biodegradowalnych substancji organicznych, to jednak procesy utleniania prowadzą do znacznych zmian reaktywności substancji organicznych ze środkiem dezynfekcyjnym. Na skutek tego końcowa dezynfekcja wody może prowadzić do ponownego powstania znacznych ilości organicznych produktów ubocznych procesu, łatwo przyswajalnych przez bakterie. Problem powstawania łatwo biodegradowalnych związków organicznych w procesie dezynfekcji przedstawiono w pracach [18–20]. Rezultaty wcześniejszych prac własnych jednoznacznie wskazują, iż dezynfekcja końcowa, stosowana po procesie biofiltracji, powoduje powstawanie dodatkowych ilości BRWO. Oznacza to, że podczas filtracji wody przez złoża biologicznie aktywne nie są w pełni usuwane prekursorzy biodegradowalnych substancji organicznych. W konsekwencji zastosowanie dezynfekcji końcowej, przy wykorzystaniu chloru i/lub dwutlenku chloru, powoduje powstanie znaczących ilości biologicznie dostępnych produktów ubocznych, w tym łatwo biodegradowalnych kwasów organicznych, co może skutkować zachwianiem stabilności biologicznej wody po jej wprowadzeniu do sieci wodociągowej. Podobne rezultaty uzyskał Schmidt z zespołem [21], który badając potencjał wtórnego rozwoju bakterii w wodach dezynfekowanych chlorem, dwutlenkiem chloru i ozonem wykazał, że końcowa dezynfekcja wody prowadzi do powstania znaczących ilości biodegradowalnych substancji organicznych, a związkami odpowiedzialnymi za zwiększenie stężenia BRWO są m.in. aldehydy oraz aldo- i ketokwasy. Praca ta jednak pomija powstawanie bardzo istotnych kwasów karboksylowych – mrówkowego i szczawiowego. Wszystkie chemiczne środki dezynfekcyjne ulegają zanikowi w sieci, co – przy jednoczesnym powstawaniu biodegradowalnych substancji organicznych – może prowadzić do wtórnego wzrostu bakterii [7]. Dlatego też istotne jest nie tylko usunięcie BRWO podczas filtracji biologicznej, ale także możliwie jak najpełniejsze usunięcie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych.

Celem badań było określenie wpływu filtracji przez biologicznie aktywne złoża węglowe poprzedzone ozonowaniem na usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych z wody.

## Metodyka badań

Wodę modelową do badań przygotowywano na bazie poznańskiej wody wodociągowej (98% v/v) wzbogaconej kwasami huminowymi (Aldrich) i zateżonymi substancjami organicznymi pochodzenia naturalnego (2% v/v). Uzyskana w ten sposób woda modelowa charakteryzowała się zawartością OWO w zakresie 7,9+8,3 gC/m<sup>3</sup>. Naturalne substancje organiczne zateżono na membranach ceramicznych, wykorzystując urządzenie 3XS28 (OBR Pleszew, Polska). Uzyskany koncentrat zawierał cząsteczki związków organicznych o masie  $\geq 1$  kDa [22].

Badania przeprowadzono w skali modelowej na instalacji doświadczalnej zasilanej poznańską wodą wodociągową wzbogaconą w kwasy huminowe i koncentrat naturalnych substancji organicznych. Wodę modelową wprowadzano na dwie kolumny filtracyjne wypełnione granulowanym węglem aktywnym (Chemviron F-400) i poddano biofiltracji lub biofiltracji poprzedzonej ozonowaniem. W tym celu ozonowana woda przepływała na złoża biologicznie aktywnych filtrów węglowych, które zostały uprzednio wpracowane. Zastosowanie recyrkulacji wody pozwoliło na uzyskanie różnych czasów kontaktu wody ze złożem węglowym w zakresie 2÷60 min. Prędkość filtracji wody wynosiła 10 m/h. Próbkę wody do badań pobierano na dopływie i odpływie z filtrów. Proces ozonowania i biofiltracji monitorowano oznaczając m.in. zawartość OWO i BRWO oraz absorbancję w UV przy długości fali 254 nm. Kontrolowano także powstawanie i usuwanie na filtrach najważniejszych, biodegradowalnych produktów utleniania substancji organicznych – kwasów karboksylowych. W kolejnym etapie badań wodę po biofiltracji poddano procesowi dezynfekcji dwutlenkiem chloru i chlorem, a następnie oznaczono zawartość powstających w tym procesie kwasów organicznych.

Ozon był wytwarzany z tlenu w ozonatorze typu AZCO-ZON. Maksymalne stężenie ozonu w gazie wchodzącym do układu wynosiło 5 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Ozon wprowadzano do wody za pomocą iniektora. Dawka ozonu wynosiła 0,9 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, a czas kontaktu ustalono na 13,6 min. Dwutlenek chloru wytworzono laboratoryjnie z chlorynu sodu i kwasu siarkowego [23], natomiast chlor dawkowano w postaci podchlorynu sodu. Czas kontaktu wody z chlorem i dwutlenkiem chloru wynosił 24 godz. Stosowane dawki utleniaczy (odniesione do zawartości OWO w wodzie) wynosiły odpowiednio 0,25 g/gC, 0,35 g/gC, 0,5 g/gC i 0,75 g/gC. Pozostały w wodzie utleniacz usuwano poprzez napowietrzanie – w przypadku ozonu i dwutlenku chloru, natomiast w przypadku chloru reakcję przerywano przy pomocy tiosiarczanu sodu (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ogólny węgiel organiczny (OWO) w wodzie oznaczono stosując analizator AURORA Model 1030 firmy I.O. Analytical. Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO) oznaczono metodą Joreta, polegającą na pomiarze ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w badanej wodzie inokulowanej charakterystyczną dla niej florą bakteryjną po 5 dobach inkubacji [24].

Kwasy organiczne (mrówkowy, octowy i szczawiowy) oznaczono metodą chromatografii jonowej, z zastosowaniem chromatografu DIONEX ICS-2500 wyposażonego w generator eluentu EG50 (DIONEX, USA) oraz detektor konduktometryczny ED 50A (DIONEX, USA), na kolumnie analitycznej IonPac AS19HC poprzedzonej kolumną ochronną IonPac AG19HC. Jako eluent zastosowano wodorotlenek

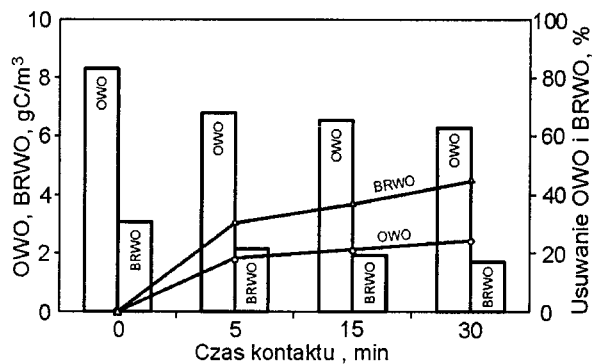
potasu o wzrastającym gradientowo stężeniu od 10 mM do 45 mM. Objętość nastrzyku wynosiła 80  $\mu$ l. Wszystkie próbki analizowano w temperaturze 33 °C [18].

Analizę rozkładu mas cząsteczkowych substancji organicznych wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (HP-SEC) na chromatografie DIONEX ICS-2500 z detektorem UV/VIS AD 25 (Dionex, USA), wyposażonym w kolumnę TosoHaas TSK gel G 3000 SW<sub>XL</sub> i kolumnę ochronną TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation, Japonia). Chromatogramy rejestrowano przy długościach fali 254 nm i 220 nm. Analizy wykonano w temperaturze 30 °C [22]. Pomiar absorpcji przeprowadzono na spektrofotometrze HACH DR/4000U, przy długości fali 254 nm. Do pomiaru zastosowano kweety kwarcowe o grubości 1 cm (HACH).

## Dyskusja wyników badań

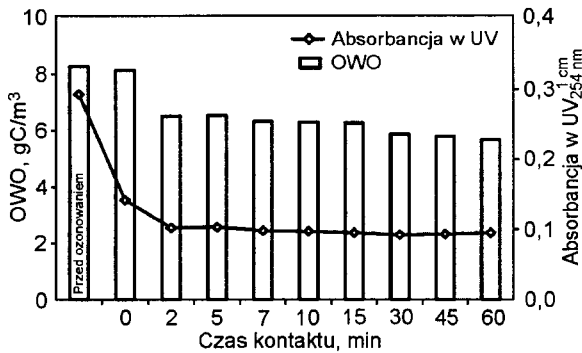
### Usuwanie substancji organicznych (OWO, BRWO) w procesie biofiltracji

W cyklu przeprowadzonych badań nad usuwaniem prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych kontrolowano zawartość OWO i BRWO zarówno w procesie ozonowania, jak i filtracji przez biologicznie aktywne złoża węglowe, przy czasie kontaktu w zakresie 2÷30 min. Przykładowe wyniki badań, ilustrujące zmiany monitorowanych wskaźników przy czasach kontaktu 5 min, 15 min i 30 min, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Usuwanie OWO i BRWO z wody podczas ozonowania i biofiltracji

Na podstawie uzyskanych rezultatów zaobserwowano, iż łączne zastosowanie procesów ozonowania i biofiltracji przy czasie kontaktu wody ze złożem 30 min, spowodowało znaczące obniżenie zawartości OWO z 8,30 gC/m<sup>3</sup> do 6,28 gC/m<sup>3</sup>. Stopień zmniejszenia zawartości OWO przy poszczególnych czasach kontaktu wynosił odpowiednio 18%, 21% i 24% (rys. 1). Znacznie większą skuteczność procesu biofiltracji zaobserwowano w przypadku BRWO. Stopień zmniejszenia zawartości BRWO po 5 min kontaktu wody ze złożem wynosił już ponad 30%, a po 30 min – 45% wartości początkowej. W badanym układzie, oprócz monitorowania zawartości OWO i BRWO w wodzie, wykonano także pomiary absorbancji w UV w próbkach wody po ozonowaniu i po różnych czasach biofiltracji (rys. 2). Znaczne zmniejszenie wartości absorbancji w UV po ozonowaniu wody wyraźnie wskazuje na rozpad struktur pierścieni aromatycznych oraz wysycenie wiązań podwójnych w cząsteczkach substancji organicznych spowodowane działaniem utleniacza. Z kolei w procesie biofiltracji wartość tego wskaźnika ustabilizowała się, co wskazuje, że proces biofiltracji nie wpływał już



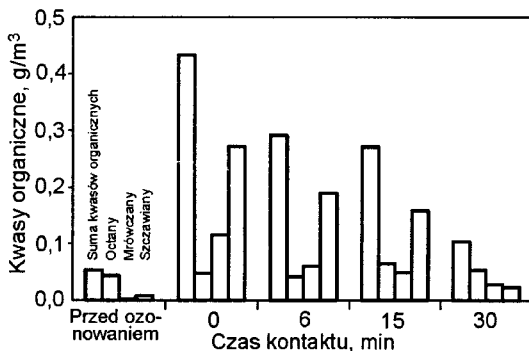
Rys. 2. Zmiany absorbancji w UV i zawartości OWO w wodzie podczas ozonowania i biofiltracji

w istotny sposób na zmianę struktury i charakter chemiczny składników substancji organicznych.

Pomimo stosunkowo dużej skuteczności procesu ozonowania-biofiltracji należy podkreślić, że ozonowanie połączone z biofiltracją prowadziło do usunięcia jedynie części OWO i BRWO. W analizowanym układzie BRWO usuwany był znacznie szybciej i skuteczniej niż OWO, jednak nawet znaczny czas kontaktu wody ze biologicznie aktywnym złożem węglowym nie zapewnił pełnego usunięcia BRWO. Uzyskane dane są niepokojące tym bardziej, że pozostający w oczyszczonej wodzie tzw. wolny BRWO [25] przedostaje się do sieci wodociągowej i tam może stanowić przyczynę zachwiania biostabilności wody, skutkującą niezwykle niepożądanym wtórnym rozwojem bakterii w wodzie.

#### Powstawanie kwasów organicznych podczas ozonowania wody i ich usuwanie w procesie biofiltracji

Kwasy organiczne mogą powstawać w znaczących ilościach podczas ozonowania wody zawierającej podatne na utlenianie naturalne substancje organiczne [26]. Ich obecność w wodzie poddawanej procesom chemicznego utleniania jest głównym czynnikiem powodującym zwiększenie zawartości BRWO. W prezentowanych badaniach zmiany stężenia kwasów organicznych, takich jak kwas mrówkowy, octowy i szczawiowy w wodzie poddawanej procesowi ozonowania i biofiltracji monitorowano w celu oszacowania skuteczności ich usuwania podczas filtracji biologicznej (rys. 3).



Rys. 3. Powstawanie kwasów organicznych podczas ozonowania wody i ich usuwanie w procesie biofiltracji

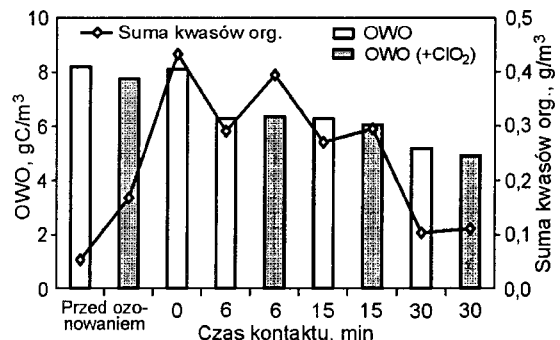
Jak wynika z uzyskanych danych, w wyniku ozonowania wody sumaryczne stężenie kwasów organicznych istotnie wzrosło i osiągnęło  $0,4 \pm 0,6 \text{ g/m}^3$ . W badanych próbkach wody zidentyfikowano kwasy mrówkowy, octowy i szczawiowy, przy czym w największych ilościach powstał kwas szczawiowy, a w najmniejszych kwas octowy. W przypadku kwasu octowego stężenie tego związku oznaczone w wodzie po

ozonowaniu było tylko nieznacznie większe niż oznaczone w wodzie surowej przed ozonowaniem. Również w procesie biofiltracji stężenie kwasu octowego w wodzie po różnych (wydłużających się) czasach kontaktu zmieniało się jedynie w bardzo małym przedziale. Nieznaczne zmiany stężenia kwasu octowego można wyjaśnić małym prawdopodobieństwem powstawania tego kwasu na drodze rozpadu pierścieni aromatycznych następującego podczas utleniania cząstek substancji organicznych ozonem [26]. Pozostałe kwasy organiczne powstające pod wpływem ozonowania usuwane były sukcesywnie podczas filtracji przez złożę węgla aktywnego. Skuteczność ich usuwania zwiększała się wraz ze zwiększaniem czasu kontaktu wody ze złożem. Najszybciej i najskuteczniej usuwany był kwas szczawiowy, jednak nawet zastosowanie znacznie większego czasu kontaktu (30 min) nie zapewniło całkowitego usunięcia z wody kwasów karboksylowych powstałych pod wpływem ozonowania. Podkreślić też należy, że w przypadku kwasu octowego nie zaobserwowano usuwania tego związku podczas biofiltracji.

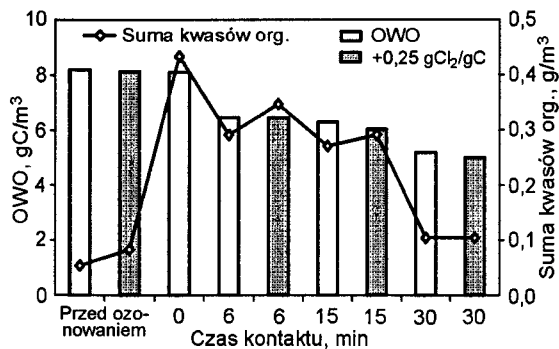
#### Wpływ czasu biofiltracji na powstawanie kwasów organicznych podczas dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru i chlorem

W cyklu prezentowanych badań woda po ozonowaniu i biofiltracji poddawana była w kolejnym etapie procesowi dezynfekcji dwutlenkiem chloru lub chlorem. W badaniach zastosowano wzrastające dawki utleniaczy (odniesione do zawartości OWO) wynoszące odpowiednio  $0,25 \text{ g/gC}$ ,  $0,35 \text{ g/gC}$ ,  $0,5 \text{ g/gC}$  i  $0,75 \text{ g/gC}$ . W wyniku zastosowania obu dezynfektantów w wodach o małej zawartości kwasów organicznych (tj. po biofiltracji) zaobserwowano wtórne tworzenie się znaczących ilości związków karboksylowych. Potencjał wtórnego tworzenia kwasów organicznych pod wpływem dwutlenku chloru i chloru analizowano w wodzie po biofiltracji przy różnych czasach kontaktu wody ze złożem. Wyniki ilustrujące tendencję do powstawania kwasów organicznych pod wpływem dwutlenku chloru w wodzie po wybranych czasach kontaktu ze złożem węglowym i dawki utleniacza wynoszącej  $0,25 \text{ gClO}_2/\text{gC}$  przedstawiono na rysunku 4, natomiast potencjał tworzenia kwasów karboksylowych pod wpływem chlorowania w tych samych warunkach pokazano na rysunku 5. Czas kontaktu wody z utleniaczami we wszystkich przypadkach wyniósł 24 godz.

Uzyskane dane pozwoliły na zaobserwowanie tendencji wskazujących na wyraźne zmniejszenie stężenia powstających kwasów organicznych (pod wpływem dezynfekcji wody po biofiltracji zarówno dwutlenkiem chloru, jak i chlorem) wraz ze zwiększaniem czasu kontaktu wody ze złożem węgla



Rys. 4. Zawartość OWO i sumy kwasów organicznych po dezynfekcji dwutlenkiem chloru ( $0,25 \text{ gClO}_2/\text{gC}$ ) w wodzie surowej i po ozonowaniu-biofiltracji, przy różnym czasie kontaktu wody ze złożem węgla aktywnego

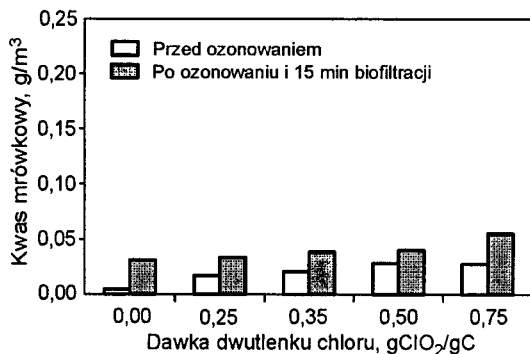


Rys. 5. Zawartość OWO i sumy kwasów organicznych po dezynfekcji chlorem ( $0,25 \text{ gCl}_2/\text{gC}$ ) w wodzie surowej i po ozonowaniu-biofiltracji przy różnym czasie kontaktu wody ze złożem węgla aktywnego

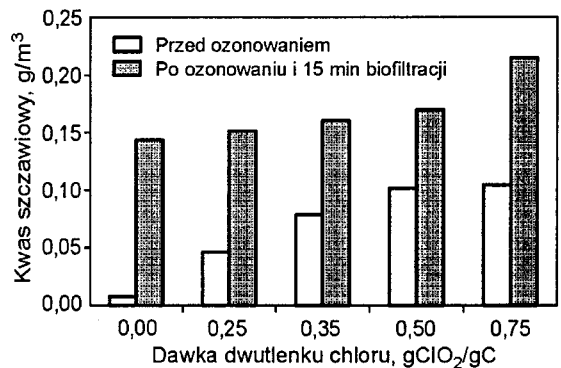
podczas biofiltracji. Pomimo że ilość OWO w badanych wodach w mniejszym stopniu zmieniała się w miarę zwiększania czasu kontaktu wody ze złożem węglowym, zastosowanie większego czasu kontaktu wyraźnie zmniejszyło potencjał tworzenia kwasów organicznych wskutek dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru i chlorem. Można zatem stwierdzić, że zwiększenie czasu kontaktu wody ze złożem węgla aktywnego wyraźnie poprawiło skuteczność usuwania prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych, których istotnym składnikiem są kwasy organiczne. W przypadku badanej wody czas kontaktu ze złożem, zapewniający skuteczne usunięcie prekursorów biodegradowalnych ubocznych produktów dezynfekcji, wynosił 30 min. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują ponadto, że czas kontaktu wody z biologicznie aktywnym złożem węglowym nie powinien być wyznaczany jedynie na podstawie zmniejszenia zawartości OWO, ale również na podstawie BRWO w badanych wodach lub zmniejszenia potencjału tworzenia BRWO podczas dezynfekcji.

We wcześniejszych pracach własnych dotyczących biostabilności wody po procesie dezynfekcji [18,19] wykazano, że ilości kwasów organicznych powstających po dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru są istotnie większe niż w przypadku chlorowania wody. Podobne tendencje zaobserwowano w wodzie analizowanej w omawianym cyklu badawczym. Na rysunkach 6–8 przedstawiono ilości poszczególnych kwasów organicznych powstających podczas dezynfekcji wody przed oraz po ozonowaniu-biofiltracji przy czasie kontaktu 15 min i w pełnym zakresie stosowanych dawek dwutlenku chloru.

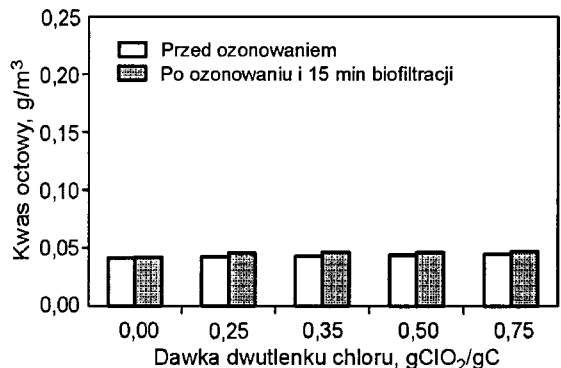
Analiza tych wyników wskazuje na wyraźnie większy potencjał tworzenia kwasów szczawiowego i mrówkowego pod wpływem dwutlenku chloru w przypadku wody po ozonowaniu i biofiltracji. Zauważono również wyraźną zależność ilości



Rys. 6. Powstawanie kwasu mrówkowego pod wpływem dwutlenku chloru w wodzie przed i po ozonowaniu-biofiltracji przy czasie kontaktu wody ze złożem 15 min



Rys. 7. Powstawanie kwasu szczawiowego pod wpływem dwutlenku chloru w wodzie przed i po ozonowaniu-biofiltracji przy czasie kontaktu wody ze złożem 15 min



Rys. 8. Powstawanie kwasu octowego pod wpływem dwutlenku chloru w wodzie przed i po ozonowaniu-biofiltracji przy czasie kontaktu wody ze złożem 15 min

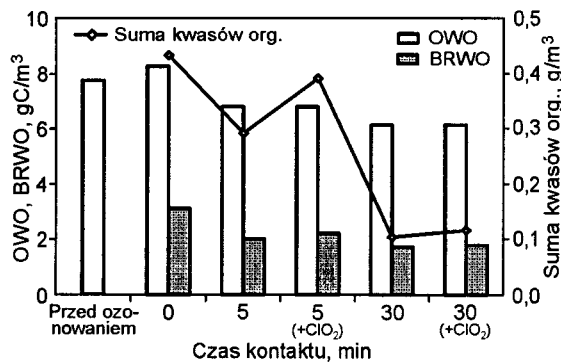
powstających kwasów od zastosowanej dawki dezynfektanta. Z kolei stężenie kwasu octowego praktycznie nie zmieniło się w opisywanych warunkach, co świadczy o niskim potencjale tworzenia tego produktu, charakteryzującym zarówno wodę przed, jak i po ozonowaniu-biofiltracji. Octany wymieniane są powszechnie jako typowe uboczne produkty utleniania. Wcześniejsze doświadczenia własne, jak i wyniki niniejszej pracy pozwalają na poddanie tego faktu w wątpliwość. Utlenianie naturalnych substancji organicznych wiąże się głównie z rozpadem struktur aromatycznych, a taki rozpad rzadko będzie prowadził do powstawania octanów.

Więszą podatność wody po ozonowaniu i biofiltracji na tworzenie kwasów organicznych można tłumaczyć zmianami w strukturze cząsteczek naturalnych substancji organicznych, powstałymi wskutek tych procesów. Badania rozkładu mas cząsteczkowych przeprowadzone przy pomocy chromatografii wykluczania potwierdziły, że ozonowanie wody połączone z biofiltracją powoduje zmniejszenie ilości cząsteczek o dużych i średnich masach cząsteczkowych, powodowane ich degradacją zarówno pod wpływem utleniacza, jak i bakterii obecnych w złożu węgla aktywnego. Rozpad wielkocząsteczkowych struktur na mniejsze skutkuje z kolei zwiększoną podatnością substancji organicznych na tworzenie się kwasów organicznych pod wpływem środków dezynfekcyjnych.

#### Wpływ ozonowania i biofiltracji na usuwanie prekursorów BRWO

W celu oszacowania skuteczności usuwania prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych z wody poddanej połączonym procesom ozonowania i biofiltracji przeprowadzono szeroką analizę danych ilustrującą skład wody na różnych etapach procesu oczyszczania. Na rysunku 9 zestawiono

zawartości OWO, BRWO oraz sumę kwasów organicznych w wodzie po ozonowaniu, po złożu węglowym przy czasach kontaktu 5 min i 30 min oraz przed i po dezynfekcji dwutlenkiem chloru dawką  $0,5 \text{ gClO}_2/\text{gC}$  przy czasie kontaktu 24 godz.



Rys. 9. Zawartość OWO, BRWO i sumy kwasów organicznych w wodzie po ozonowaniu oraz po złożu węglowym przed i po dezynfekcji dwutlenkiem chloru ( $0,5 \text{ gClO}_2/\text{gC}$ )

Zwiększenie czasu kontaktu wody ze złożem węgla aktywnego z 5 min do 30 min skutkowało wyraźnym zmniejszeniem stężenia prekursorów organicznych produktów ubocznych dezynfekcji, tj. kwasów organicznych, przy dużo mniejszym stopniu usunięcia węgla organicznego. Ilość kwasów organicznych powstałych po dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru przy 5 min kontaktu ze złożem węglowym zwiększyła się o 34,4% w stosunku do wody nie poddanej dezynfekcji. Z kolei dezynfekcja wody po 30 min kontaktu wody ze złożem spowodowała zwiększenie sumarycznego stężenia kwasów karboksylowych o 11,5%, w porównaniu z wodą przed dezynfekcją. Jak więc widać, zwiększenie czasu kontaktu wody podczas biofiltracji z 5 min do 30 min skutkowało niemal 25% zmniejszeniem potencjału tworzenia kwasów organicznych, podczas gdy ilość ogólnego węgla organicznego w badanych wodach uległa zmniejszeniu zaledwie o ok. 10%. Zwiększeniu sumarycznej ilości kwasów organicznych po zastosowaniu dwutlenku chloru przy poszczególnych czasach kontaktu towarzyszył również wzrost stężenia BRWO. I tak – w wodzie po dezynfekcji dwutlenkiem chloru stwierdzono zwiększenie zawartości BRWO o  $0,2 \text{ gC}/\text{m}^3$  i około  $0,1 \text{ gC}/\text{m}^3$ , odpowiednio przy czasach kontaktu wody ze złożem 5 min i 30 min.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują jednoznacznie, że naturalne substancje organiczne, bez względu na ich ilość oraz pochodzenie, charakteryzuje się pewnym potencjałem tworzenia BRWO, będącego miarą zawartości biodegradowalnych substancji organicznych. Utlennianie naturalnych substancji organicznych w niektórych procesach jednostkowych stosowanych do oczyszczania wody, np. podczas ozonowania, nie tylko zwiększa ilość powstających biodegradowalnych substancji organicznych, ale także modyfikuje pozostałą część substancji organicznych w taki sposób, iż zwiększa ich potencjał tworzenia biodegradowalnych produktów ubocznych w kolejnym procesie utleniania, jakim niewątpliwie jest proces dezynfekcji.

## Wnioski

◆ Zastosowanie procesu ozonowania połączonego z filtracją przez biologicznie aktywne złożo węglowe, w zależności od czasu kontaktu wody ze złożem, zmniejsza zawartość OWO o 20+25%, natomiast BRWO usuwany jest znacznie skuteczniej, bo o 30+45%.

◆ Pewna część biodegradowalnych substancji organicznych nie zostaje usunięta na złożu biofiltru. W konsekwencji ta część biodegradowalnych substancji organicznych może łatwo ulegać reakcji z dwutlenkiem chloru i chlorem w procesie dezynfekcji, tworząc krótkołańcuchowe kwasy organiczne.

◆ Substancje organiczne obecne w wodzie po ozonowaniu i biofiltracji mają większy potencjał tworzenia kwasów organicznych pod wpływem dezynfekcji dwutlenkiem chloru i chlorem, w porównaniu z substancjami organicznymi obecnymi w wodzie surowej (przed ozonowaniem). Pod wpływem ozonowania i biofiltracji zmienia się struktura naturalnych substancji organicznych – następuje rozpad cząsteczek o dużych i średnich masach cząsteczkowych, co skutkuje zwiększonym potencjałem tworzenia kwasów organicznych.

◆ Zwiększenie czasu kontaktu wody ze złożem węglowym wyraźnie zmniejsza ilość prekursorów biodegradowalnych produktów dezynfekcji – stężenie kwasów organicznych powstających po zastosowaniu dwutlenku chloru i chloru w wyraźny sposób zmniejsza się wraz ze wzrostem czasu kontaktu wody z węglem aktywnym.

◆ Czas kontaktu wody z biologicznie aktywnym złożem węglowym, zapewniający poprawną pracę złóż węglowych, nie powinien być wyznaczony tylko na podstawie usuwania OWO, ale również na podstawie zmniejszenia zawartości BRWO lub potencjału tworzenia BRWO w procesie dezynfekcji wody.

## LITERATURA

1. B.E. RITTMANN, V.L. SNOEYINK: Achieving biologically stable drinking water. *Journal AWWA*, 1984, Vol. 76, No. 10, pp. 106–114.
2. B.E. RITTMANN, P.M. HUCK: Biological treatment of public water supplies. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1989, Vol. 19, pp. 119–189.
3. C.I. ESCOBAR, A. RANDALL, A. TAYLOR: Bacterial growth in distribution systems: Effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, Vol. 35, No. 17, pp. 3442–3447.
4. W. LIU, H. WU, Z. WANG, S.L. ONG, J.Y. HU, W.J. NG: Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial re-growth in drinking water distribution system. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36, No. 4, pp. 891–898.
5. P. SERVAIS, G. BILLEN, P. LAURENT, Y. LEVI, G. RANDON: Bacterial re-growth in distribution systems. *Proceedings AWWA WQTC Conference*, Miami, FL, 7-10 November 1993.
6. M.J. LEHOTOLA, I.T. MIETTINEN, T. VARTIAINEN, T. MYLLYKANGAS, P. MARTIKAINEN: Microbially available organic carbon, phosphorous and microbial growth in ozonated drinking water. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 7, pp. 1635–1640.
7. S. SRINIVASAN, G.W. HARRINGTON: Biostability analysis for drinking water distribution systems. *Wat. Res.*, 2007, Vol. 41, pp. 2127–2138.
8. J.P. CHANDY, M.L. ANGLES: Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 11, pp. 2677.
9. N.B. HALLAM, J.R. WEST, C.F. FORSTER, J. SIMMS: The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 17, p. 4063.
10. O.M. ZACHEUS, E.K. IIVANAINEN, T.K. NISSINEN, M.J. LEHTOLA, P.J. MARTIKAINEN: Bacterial biofilm formation

- on polyvinyl chloride, polyethylene and stainless steel exposed to ozonated water. *Wat. Res.*, 2000, Vol. 34, No. 1, p. 63.
11. V. LUND, K. ORMEROD: The influence of disinfection processes on biofilm formation in water distribution systems. *Wat. Res.*, 1995, Vol. 29, No. 4, p. 1013.
  12. P.W. BUTTERFIELD, A.K. CAMPER, J.A. BIEDERMAN, A.M. BARGMEYER: Minimizing biofilm in the presence of iron oxides and humic substances. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36, p. 3898.
  13. P. SERVAIS, P. LAUREAT, G. RADON: Comparison of the bacterial dynamics in various French distribution system. *Journal of Water SRT Aqua*, 1995, Vol. 44, No. 1, pp. 10–17.
  14. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 7–12.
  15. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
  16. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Badanie biodegradowalnej materii organicznej w wodzie po biologicznie aktywnych filtrach węglowych w trakcie długotrwałej eksploatacji. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, PZITS, Zakopane 2006, ss. 725–737.
  17. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with  $\text{ClO}_2$  – case study. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, No. 4, pp. 1044–1054.
  18. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Disinfection and formation biodegradable organic carbon. *Wat. Res.*, 2007 (submitted for publication).
  19. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Badanie wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 3, ss. 33–39.
  20. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: Wpływ procesów utleniania i biodegradacji na zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 3, ss. 29–32.
  21. W. SCHMIDT, B. HAMBSCH, H. PETZOLD: Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-product formation. *Water Science and Technology*, 1998, Vol. 37, No. 2, pp. 91–96.
  22. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, S. BIŁOZOR, W. ILECKI, J. NAWROCKI: Effect of oxidation with chlorine dioxide on the adsorption of natural organic matter on granular activated carbon. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, Vol. 11, No. 4, pp. 435–439.
  23. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC 1992.
  24. C.J. VOLK: Biodegradable organic matter measurement and bacterial regrowth in potable water. *Methods in Enzymology*, 2001, Vol. 337, pp. 144–170.
  25. A.A. YAVICH, K-H. LEE, K-C. CHEN, L. PAPE, S.J. MASTEN: Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, pp. 2839–2846.
  26. F. HAMMES, E. SALHI, O. KÖSTER, H-P. KAISER, T. EGLI, U. VON GUNTEN: Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Wat. Res.*, 2006, Vol. 40, pp. 2275–2286.

**Raczyk-Stanisławiak, U., Ciemniecka, E., Świetlik, J., Nawrocki, J. Removal of the Precursors of Biodegradable Organic Substances via Biofiltration. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 3, pp. 59–64.**

**Abstract:** The use of chlorine dioxide or chlorine as disinfectants in water treatment induces the formation of easily biodegradable compounds, and these include short-chain organic acids. Of the available methods for the removal of biodegradable organic substances from water bodies, biofiltration (frequently combined with ozonation as a prior step) has gained widespread acceptance. Final disinfection which follows the ozonation–biofiltration process produces additional quantities of biodegradable organic species, and thus makes it clear that biological filtration fails to provide complete removal of their precursors. The model investigations reported in this paper address the problem of how the biofiltration process (with and without ozonation as a prior stage) influences the removal of the

precursors of biodegradable organic substances. Following biofiltration, the water samples were exposed to chlorine dioxide or chlorine. Then the concentration of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), as well as the concentrations of the organic acids that form in the course of the process, was determined. The results of the study have revealed the following findings. Chlorination of the water after ozonation and biofiltration involving shorter times of contact with active carbon accounted for the formation of larger organic acid quantities. The extension of the water–biofilter contact time to 30 min visibly reduced the BDOC content in the water and the quantity of organic precursors, thus generating insignificant amounts of organic oxidation products. The application of chlorine dioxide after ozonation–biofiltration produced larger quantities of organic acids as compared to the application of chlorine.

**Keywords:** Biodegradable organic substances, biofiltration, disinfection by-products, organic acids, ozone, chlorine dioxide, chlorine.