

Zbigniew Hrynkiewicz*

MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE ZIELONOGÓRSKIEJ WODY WODOCIĄGOWEJ

Streszczenie

Ciągły rozwój systemów badań i oceny jakości wody do picia oraz wody uzdatnionej pozwala na coraz dokładniejsze określanie ryzyka dla zdrowia, które wywołują substancje zawarte w wodzie.

Ze względu na potwierdzoną szkodliwość oddziaływania na organizmy żywe organiczne związki chemiczne zaczynają zajmować centralne miejsce w ocenie jakości wody do picia.

W pracy przedstawiono wyniki badania wody zasilającej zielonogórskie wodociągi i wody uzdatnionej..

Analizowano w wodach zawartość chlorowanych węglowodorów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Wykazano wpływ procesu oczyszczania, transportu i magazynowania wody na jej zanieczyszczenie organicznymi związkami chemicznymi

Źródłem zaopatrzenia w wodę miasta Zielonej Góry jest woda powierzchniowa z rzeki Obrzycy oraz wody podziemne mieszane w proporcji 3 : 1.

Wody rzeki Obrzycy, przez większą część roku odpowiadają II i III klasie czystości, a w okresach tzw. zakwitów są nawet pozaklasowe. Liczebność mikroorganizmów w 1 dm³ wody podczas zakwitów dochodzi do pięćdziesięciu milionów [7]. Dominującymi organizmami są okrzemki, sinice i zielenice. W świetle obowiązujących przepisów

* Zbigniew HRYNKIEWICZ – Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów, Politechnika Zielonogórska

prawnych woda rzeki nie powinna być ujmowana dla potrzeb komunalnych.

Układ technologiczny oczyszczania wody obejmuje następujące procesy jednostkowe: cedzenie na kratach i mikrositach (od połowy 1994r), chlorowanie wstępne, koagulację i sedymentację w akceleratorach, filtrację pośpieszną dwustopniową na filtrach piaskowych i złożu z selektywnie prażonego dolomitu (Dekarbonat). Prowadzona jest też końcowa dezynfekcja chlorem. Masą Dekarbonat wypełniono filtry, które zgodnie z projektem miały być filtrami węglowymi. Podstawowym koagulantem jest chlorowany siarczan żelazawy. Układ ten często nie zabezpiecza produkcji wody o parametrach normatywnych, szczególnie w zakresie wskaźników organoleptycznych jak smak i zapach. Okresowo przekraczana jest dopuszczalna dla wód do picia zawartość niektórych mikrozanieczyszczeń, w tym wysoko toksycznych chlorowanych pochodnych związków organicznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Na skutek poważnej degradacji środowiska rośnie poziom zanieczyszczeń większości wód powierzchniowych, a także podziemnych [2, 3]. Rozwój chemii analitycznej pozwalający na wykrywanie wielu szkodliwych substancji oraz stanu wiedzy o ich oddziaływaniu na organizmy żywe spowodował, że poziom stężeń zanieczyszczeń toksycznych występujących w wodzie stał się ważnym kryterium oceny jej jakości.

Występowanie toksycznych zanieczyszczeń w wodzie do picia budzi uzasadniony niepokój jej konsumentów.

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny zagrożenia wywołanego występowaniem wybranych toksycznych domieszek w wodach zasilających zielonogórskie wodociągi i sieć wodociągowa.

Badano wpływ procesów uzdatniania wody na zmianę jej jakości, transportu i magazynowania. Analizowano wyniki badania wody z lat 1990÷1995, skoncentrowano się głównie na zawartości w niej trijhalometanów (THM-ów), lotnych chlorowanych węglowodorów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

METODY ANALITYCZNE

W celu wyizolowania związków chloroorganicznych próbę badanej wody ekstrahowano n-pentanem. Ekstrakt analizowano metodą chromatografii

gazowej. Stosowano chromatograf Chrom-5 produkcji CSRS wyposażony w nikłowy detektor ECD. Do rozdzielania związków używano kolumnę szklaną wypełnioną Chromatonem N-super o uziarnieniu 0,200-0,250 mm pokrytym olejem silikonowym DC-550 w ilości 15% masy nośnika. Jako gaz stosowano argon.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oznaczono metodą polegającą na ekstrakcji WWA zawartych w wodzie do fazy stałej, wyeliminowaniu ich chlorkiem metylenu i zagęszczeniu ekstraktu, a następnie oznaczeniu poszczególnych WWA techniką chromatografii gazowej. Zastosowano zestaw do ekstrakcji BAKER z kolumną ekstrakcyjną Combi PAH. Identyfikację substancji prowadzono w oparciu o wzorce.

HALOGENOWANE WĘGLOWODORY ALIFATYCZNE

Powstawanie chlorowcoorganicznych mikrozanieczyszczeń jest jednym z problemów występujących w procesie chlorowania wody. W wyniku transformacji związków organicznych pod wpływem chloru powstają chlorowane węglowodory. Ich liczbę ocenia się na ponad sto. Najczęściej i w największych ilościach powstają niskocząsteczkowe halogenowane węglowodory alifatyczne. Są to zwykle pochodne metanu, etanu i etylenu. Wśród węglodorów halogenowanych największe znaczenie mają trihalometany (THM-y). Trihalometany powstają między innymi w wyniku chlorowania zabarwionych wód naturalnych. Prekursorami są głównie kwasy humusowe i inne związki organiczne o małej masie cząsteczkowej [1, 5, 14]. Halogenowane związki organiczne są związkami toksycznymi. Główny przedstawiciel tej grupy, chloroform (trichlorometan) uznany został za substancję rakotwórczą.

Poza trihalometanami w wodach mogą występować inne węglowodory halogenowane, które stosowane są w przemyśle jako rozpuszczalniki i półprodukty.

Do priorytetowych należy czterochlorek węgla, który kumuluje się w tkankach i oddziałuje silnie szczególnie na wątrobę, nerki i układ naczyniowo-sercowy. Próg oddziaływania rakotwórczego 3 $\mu\text{g/l}$. Właściwości mutagenne i kancerogenne posiada także trichloroeten i tetrachloroeten.

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA)

Zanieczyszczenia te są szeroko rozpowszechnione w środowisku [9, 13, 14]. W wodach powierzchniowych naszego kraju stwierdzono obecność ponad 100 rodzajów WWA. Ich źródłem są opady atmosferyczne, odpady stałe, ścieki oraz spływy obszarowe. Stanowią liczną grupę związków, które są składnikami węgla kamiennego i brunatnego oraz ropy naftowej. Powstają więc w procesach spalania w zakładach przemysłowych i środkach transportu. Są obecne w olejach, asfaltach, smołach, sadzy itp. Szczególnie duże stężenia WWA stwierdza się w glebach i wodach na terenach pozostających w zasięgu oddziaływania ich emitorów tj. zakładów chemicznych i petrochemicznych, elektrowni, koksowni oraz w pobliżu dróg o nasilonym ruchu samochodowym [9]. Związki z grupy WWA zalicza się do mikrozanieczyszczeń niebezpiecznych dla organizmów, a niektóre z nich mają właściwości mutagenne i kancerogenne. Ich obecność w środowisku naturalnym jest przyjmowana jako wskaźnik zagrożenia rakotwórczego.

Przemiany WWA w organizmie człowieka doprowadzają do przechodzenia nieczynnych chemicznie węglowodorów w reaktywne związki zdolne do ingerencji w strukturę DNA oraz do łączenia się z RNA i białkami [12]. Mogą powodować uszkodzenia tkanek układu chłonnego, szpiku kostnego, nabłonka jelitowego i układu oddechowego.

Najbardziej charakterystycznym związkiem z grupy WWA jest benzo(a)-piren, który posiada także właściwości teratogenne i embriotoksyczne. Według oceny działania rakotwórczego i efektywności mutagennej WWA, opracowanej przez Grupę Roboczą Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC), względna rakotwórczość przedstawia się następująco:

- benzo(a)piren: duża,
- benzo(b)fluoranten: umiarkowana,
- indeno(1, 2, 3 c-d)piren: słaba,
- benzo(a)antracen: słaba,

Dla pozostałych WWA analizowanych w niniejszej pracy względna rakotwórczość jest zerowa lub nieznaczna. Należy jednak pamiętać, że związki, dla których do chwili obecnej nie stwierdzono właściwości rakotwórczych, często nie są obojętne dla organizmów żywych.

Udokumentowane jest zjawisko synergicznego działania pirenu i benzo-(a)pirenu.

WYNIKI BADAŃ

Zawartość oznaczanych substancji w wodzie surowej i uzdatnionej przedstawiono w tabelach 1a, 1b, 2a i 2b.

TABELA 1A

Zawartość Trichalometanów w wodzie wg [16]
i badań własnych w $\mu\text{m/l}$ (w nawiasach wartości średnie)

Rodzaj wody	TRIHALOMETANY (THM)			
	Trichlorometan (chloroform) CHCl_3	Bromodichlorometan CHCl_2Br	Dibromochlorometan CHClBr_2	Tribromometan (bromoform) CHBr_3
Surowa - Ujęcie Obrzyca	0.00 - 12.29 (5.20)	0.0 - 0.0 (0.0)	0.0 - 0.0 (0.0)	0.0 - 0.0 (0.0)
Uzdatniona Zawada	17.82 - 129.35 (44.29)	0.6 - 14.9 (8.7)	0.0 - 6.5 (2.3)	0.0 - 7.8 (2.0)
Uzdatniona ul. Sulechowska	13.49 - 154.73 (45.00)	3.4 - 15.8 (8.5)	0.0 - 6.1 (2.0)	0.0 - 7.0 (1.7)
Uzdatniona ul. Wiśniowa	25.50 - 117.40 (47.40)	0.9 - 15.3 (9.3)	0.0 - 6.8 (1.9)	0.0 - 7.5 (1.6)
Dopuszczalne stężenia w wodzie do picia wg ustawodawstwa polskiego i norm światowych				
PN	30			
PN (projekt)	30	15	30	30
WHO	30			
	Σ 100			
US EPA	Σ 100			
Wielka Brytania	Σ 100			

Chlorowane węglowodory

W tabeli 1a i 1b przedstawiono wyniki oznaczeń wybranych chlorowcowanych węglowodorów w wodach Obrzyca oraz w wodzie uzdatnionej w latach 1990-1995.

TABELA 1B

*Zawartość chlorowanych węglowodorów w wodzie wg [16]
i badań własnych ($\mu\text{g/l}$) (w nawiasach wartości średnie)*

Rodzaj wody	LOTNE CHLOROWANE WĘGLOWODORY			LCHW
	Tetrachlorek węgla CC_4	Trichloroeten C_2HC_3	Tetrachloroeten C_2C_4	Suma THM + LChW
Surowa Ujęcie Obrzyca	0.00 - 4.25 (1.70)	0.00 - 2.20 (0.46)	0.00- 0.04 (0.01)	0.00 - 15.74 (6.30)
Uzdatniona Zawada	0.00 - 4.11 (1.36)	0.00 - 90.00 (1.13)	0.0 - 13.00 (0.79)	18.42 - 144.00 (57.20)
Uzdatniona ul. Sulechowska	0.00- 12.86 (1.33)	0.00 - 14.07 (1.22)	0.00- 6.28 (0.71)	13.81 - 174.58 (54.22)
Uzdatniona ul. Wiśniowa	0.00- 4.32 (1.07)	0.00 - 784.00 (0.50)	0.00 - 4.61 (0.44)	27.66 - 830.00 (56.92)
Dopuszczalne stężenia w wodzie do picia wg ustawodawstwa polskiego i norm światowych				
PN	5	30	10	
PN (projekt)	5	50	30	
WHO	3			
US EPA	5 zero docelowo	5 zero docelowo	5 zero docelowo	
Wielka Brytania			10	

Badano wodę uzdatnioną bezpośrednio po stacji uzdatniania (SUW-Zawada), po głównej przepompowni przy ul. Sulechowskiej (ok. 4 km od SUW) oraz po przepompowni osiedlowej (ul. Wiśniowa) najbardziej oddalonej od SUW. W punktach tych, w razie potrzeby, woda jest dochlorowywana. Z badanych THM w wodzie Obrzyca występował tylko chloroform w stężeniach od 0,0 do 12,29 $\mu\text{g/l}$. Lotne chlorowane węglowodory występowały stosunkowo rzadko. Najwyższe stężenia zanotowano dla tetrachloru węgla, które wahały się od 0,0 do 4,25 $\mu\text{g/l}$. W procesie oczyszczania wody stężenia niemal wszystkich badanych związków chloroorganicznych (wyjątek stanowił tetrachlorek węgla) uległy zwiększeniu. W wodzie uzdatnionej pojawiały się bromowe

pochodne związków organicznych, które w wodzie surowej nie występowały. Stężenie bromodichlorometanu okresowo przekraczało wartość dopuszczalną (15 µg/l) przewidzianą w projekcie nowelizacji stosowanych unormowań prawnych w zakresie jakości wody do picia i potrzeb gospodarczych [17].

Znaczny, bo blisko 8-krotny, wzrost średniego stężenia wystąpił dla chloroformu. W pojedynczych próbach zanotowano maksymalny wzrost ok. 50-krotny. Średnia wartość stężenia chloroformu w wodzie uzdatnionej przekraczała wartość dopuszczalną dla wody do picia i rosła w czasie jej transportu i magazynowania. Na kilkadziesiąt badanych prób wody, przekroczenia wartości normatywnych chloroformu stwierdzono w 55% prób w Zawadzie, 64% przy ul. Sulechowskiej i 67% przy ul. Wiśniowej.

W czasie dystrybucji wody, stężenia pozostałych badanych THM, nie ulegały istotnym zmianom.

W czasie procesu uzdatniania i dystrybucji wody wzrastały ok. 2,7-krotnie stężenia trichloroetenu (dla wartości średnich od 0,46 do 1,22 µg/l) oraz ok. 80-krotnie tetrachloroetenu (od 0,01 do 0,79 µg/l). Średnia zawartość tetrachloru węgla malała od 1,7 µg/l w wodzie surowej do 1,07 µg/l w wodzie w sieci wodociągowej.

Sporadycznie notowano znaczny wzrost stężenia LChW w wodzie w czasie jej uzdatniania i transportu (tab. 1b).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Zawartość WWA w wodzie Obrzycy i w wodzie uzdatnionej wykazywały dużą zmienność w okresie prowadzenia badań (tab. 2).

Okresowe występowanie wszystkich analizowanych wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych.

W zdecydowanej większości badanych prób wody surowej stężenie normowanego w Polsce benzo(a)pirenu jak i sumaryczna zawartość 6 WWA (wg ustaleń WHO) nie przekraczały wartości dopuszczalnych dla wody do picia oraz I klasy czystości wód powierzchniowych. W procesie oczyszczania wody stężenia niektórych WWA wzrastały. Dotyczy to szczególnie fluoroantenu (w blisko 65% ilości prób zawartość FL była wyższa od 200 µg/l).

TABELA 2A

Zawartość podstawowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie wg [16] i badań własnych w ng/l

Rodzaj wody	Fluoranten FL	Benzo(a) piren B(a)P	Benzo(b) fluoranten B(b)F	Benzo(k) fluoranten B(k)F	Indeno(1,2,3 c-d)-piren IP	Benzo(g,h,i)- perylene BghiP	Suma WWA
Surowa Ujęcie Obrzyca	0 - 18075	0 - 8	2 - 6	2 - 10	3 - 12	0 - 8	0 - 18075
Uzdatniona Zawada	0 - 799	0 - 0	-	-	-	-	0 - 799
Uzdatniona ul. Sulechowska	15 - 1500	0 - 4	0 - 2	2 - 4	0 - 0	0 - 0	17 - 1500
Uzdatniona ul. Lubuska	200 - 5400	0 - 1500	-	-	-	-	200 - 6900
Uzdatniona ul. Wiśniowa	0 - 265	0 - 0	-	-	-	-	0 - 265
Dopuszczalne stężenia w wodzie do picia wg ustawodawstwa polskiego i norm światowych							
PN		15					
PN (projekt)		25					
WHO		10					200
US EPA		200 zero docelowo					
Wielka Brytania		10					

Najwyższa zanotowana zawartość WWA w wodzie uzdatnionej dotyczyła pirenu i wynosiła 10100 µg/l.

W okresie 3 lat wykonano 16 serii oznaczeń WWA. Badania mają więc charakter wyrwykowy. Nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie występowania poszczególnych związków chemicznych w wodzie surowej oraz procesie jej uzdatniania i dystrybucji. Wskazują jednak na realne zagrożenie zanieczyszczenia wód tymi związkami.

TABELA 2B

Zawartość pozostałych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie wg [16] i badań własnych w ng/l

Rodzaj wody	Naftalen	Antracen An	Piren Pir	Benzo(a) antracen B(a)A
Surowa Ujęcie Obrzyca	0 - 9022	0 - 2555	0 - 2648	800 - 6463
Uzdatniona Zawada	64.5-7387	0 -3690	14.5 - 3730	58.3 - 1080
Uzdatniona ul. Sulechowska	100 - 7253	0 - 600	0 - 4620	600 - 1800
Uzdatniona ul. Lubuska	100 - 200	0 - 3700	0 - 300	0 - 100
Uzdatniona ul. Wiśniowa	78.6 - 4050	0 - 151	28.5 - 10100	49.7 - 580

WNIOSKI

1. Badane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach Obrzyca nie występowały lub były obecne w stężeniach nie przekraczających wartości dopuszczalnych.
2. W wodzie do picia występują okresowo lub ciągle substancje mutagenne i rakotwórcze. Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że na zawartość tych związków ma wpływ jakość surowca oraz sposób oczyszczania i dystrybucji wody. Poza chloroformem badane mikrozanieczyszczenia organiczne nie przekraczały wartości normatywnych dla wód do picia.
3. W procesie uzdatniania wody wzrasta zawartość chlorowanych węglowodorów. Szczególnie duży wzrost (średnio 8-krotnie) zanotowano dla chloroformu, którego stężenia w ok. 55% ilości badanych prób przekraczały wartości dopuszczalne dla wód do picia. Powstające w wyniku wstępnego chlorowania chlorowane związki

- organiczne nie są usuwane w następnych procesach jednostkowych oczyszczania wody (koagulacja, filtracja). Należy rozważyć zasadność utleniania domieszek wód chlorem, pomimo jego dobrych właściwości dezynfekcyjnych i technologicznych.
4. Wzrost zawartości chloroformu w czasie transportu i magazynowania wody jest wynikiem dochlorowywania wody w sieci oraz niepełnego usuwania prekursorów THM. Wiadomo również, że reakcja tworzenia chloroformu może przebiegać przez kilkadziesiąt godzin. Powstawanie związków chloroorganicznych „przenosi” się do sieci wodociągowej.
 5. Mimo wyrywkowość badań, zjawisko okresowego występowania dużych zawartości WWA w wodzie surowej i uzdatnionej należy uznać za bardzo niebezpieczne. Istnieje realne zagrożenie zanieczyszczenia wód tymi związkami chemicznymi. Wymagana jest szersza kontrola WWA w wodach zlewni Obrzycy i w procesie oczyszczania i przesyłania wody oraz ścisła inwentaryzacja potencjalnych źródeł zanieczyszczeń chemicznych i ich systematyczna likwidacja.

LITERATURA

- [1] **BIŁOZOR S.:** *Badania nad obniżeniem zawartości trójhalometanów w wodzie do picia*, Ochrona Środowiska, Wrocław, październik 1985. s. 35-38
- [2] **BIŁYK A., KABSCH-KORBUTOWICZ M.:** *Przemiany naftalemu, acenaftalemu i antracenu w procesie utleniania chlorem*. Ochrona Środowiska, nr 2 (53)/94, Wrocław 1994, s. 3-5
- [3] **DOJLIDO J., ZBIEĆ E.:** *Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach warszawskich wodociągów*. Ochrona Środowiska, nr 3(50)/93, Wrocław 1993, s. 29-31.
- [4] **DOJLIDO J., ZBIEĆ E.:** *Zanieczyszczenia organiczne warszawskiej wody wodociągowej*. Ochrona Środowiska, nr 3(58)/95, Wrocław 1995, s. 55-58.
- [5] **DOJLIDO J.:** *Chemia wody*. Arkady, Warszawa 1987r.
- [6] **JĘDRCZAK A., CZYRSKI T.:** *Występowanie związków chloroorganicznych w wodzie do picia dla miasta Zielonej Góry*

i w wodach niektórych rzek woj. zielonogórskiego. Rocznik PZH, 1994, XLII, NR3, s. 297-307.

- [7] **JILEK B.:** *Usuwanie fito i zooplanktonu na mikrositach. Międzynar. Konf. Nauk.-Techn., Poznań, 1994 s. 779-788.*
- [8] **JODŁOWSKI A.:** *Wpływ eutrofizacji na procesy uzdatniania wody. III Konf. Nauk.-Techn., Zielona Góra 1995, s. 142-150*
- [9] **KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.:** *Oczyszczanie wody. PWN, Warszawa-Wrocław, 1996r.*
- [10] **LISOWSKI A., ŻWOŹDZIAK J., ZYGMUNT K.:** *Zanieczyszczenia gleby i wody wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w otoczeniu elektrowni węglowych. Ochrona Środowiska, Wrocław, listopad 1986, s. 21-23.*
- [11] **MAZIARKA S.:** *Woda do picia - wymagania zdrowotne. Krajowa Konf. Nauk.-techn., Poznań 1992, s. 173-182.*
- [12] **PAWLACZYK-SZPIŁOWA M.:** *Biologia i ekologia*
- [13] **SADOWSKI S.:** *Mikrozanieczyszczenia w wodach wodociągowych w Polsce. Międzynar. Konf. Nauk.-Techn., Poznań 1994, s. 27-44.*
- [14] **ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.:** *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993r.*
- [15] **WĄSOWSKI J., GRABIŃSKA-LONIEWSKA A.:** *Wtórne zanieczyszczenie wody w warszawskiej sieci wodociągowej. Ochrona Środowiska, nr 3(58)/95, Wrocław 1995, s. 59-62.*
- [16] Wyniki badania wody. Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Zielonej Górze.
- [17] Jakość wody do picia - forum dyskusyjne. Ochrona Środowiska, nr 1(56)/95, Wrocław 1995, s. 3-4.