

Dr Joanna Świetlik
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
Zakład Technologii Uzdatniania Wody
Ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Załącznik nr 2

Autoreferat

Rozprawa habilitacyjna:

**„Przyczyny spadku stabilności biologicznej wody wodociągowej
podczas jej dezynfekcji i dystrybucji”.**



Poznań 2016

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia:

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl 13 publikacji pod wspólnym tytułem:

„Przyczyny spadku stabilności biologicznej wody wodociągowej podczas jej dezynfekcji i dystrybucji”.

b) wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

Spis publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

- H-1** 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* 38(4), 1044-1054, 2004.
IF = 2,304/5,991/6,769

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu, wykonaniu i interpretacji wyników eksperymentów dotyczących zmian w strukturze naturalnej materii organicznej (MNO) pod wpływem środków dezynfekcyjnych oraz przygotowaniu części manuskryptu wraz z ilustracjami. Mój udział procentowy szacuję na 30%.

- H-2** J. Świetlik and E. Sikorska: „Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone”. *Water Research*, 38(17), 3791-3799, 2004.
IF = 2,304/5,991/6,769

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu frakcjonowania naturalnej materii organicznej, przeprowadzeniu procesów ozonowania i utleniania dwutlenkiem chloru poszczególnych frakcji NMO wraz z charakterystyką uzyskanych roztworów pod kątem parametrów związanych z obecnością rozpuszczonego węgla organicznego, interpretacji danych oraz przygotowaniu manuskryptu. Jako autor do korespondencji prowadziłam również korespondencję oraz dyskusje z recenzentami pracy. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

- H-3** J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki: „Wpływ procesów utleniania i biodegradacji na zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie”. *Ochrona Środowiska*, 3, 27-33, 2005.
IF = -/0,425/0,480

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaprojektowaniu eksperymentów badawczych, izolacji i zateżeniu NMO, wykonaniu eksperymentów związanych ze analizą zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych NMO pod wpływem utleniania i biodegradacji oraz przygotowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- H-4** U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, J. Nawrocki: „Badanie wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody”. *Ochrona Środowiska*, 3, 33-39, 2005.
IF = -/0,425/0,480

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu i wykonaniu eksperymentów związanych z ustaleniem potencjału tworzenia biodegradowalnych produktów ubocznych dezynfekcji wody, wykonaniu analiz związanych ze zmianą struktury NMO oraz oceną biostabilności wody oraz przygotowaniu manuskryptu i rysunków. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- H-5** B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, J. Nawrocki: „Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 345-358, 2006.
IF = 3,809/8,328/8,142

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analizy porównawczej zmian w strukturze NMO po procesach ozonowania i ozonowania katalitycznego wraz z interpretacją danych i przygotowaniem rysunków. Mój udział procentowy szacuję na 10%.

- H-6** J. Świetlik and E. Sikorska: „Characterization of natural organic matter fractions by HPSEC, SUVA and Total Luminescence Spectroscopy”. *Polish Journal of Environmental studies*, 15(1), 145-153, 2006.
IF = 0,358/0,790/0,877

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu frakcjonowania naturalnej materii organicznej, wykonaniu analiz związanych z określeniem rozkładu mas cząsteczkowych techniką HPSEC poszczególnych frakcji NMO, charakterystyką uzyskanych frakcji pod kątem parametrów związanych z obecnością rozpuszczonego węgla organicznego oraz przygotowaniu manuskryptu. Jako autor do korespondencji prowadziłam również dyskusje z recenzentami pracy. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

- H-7** U. Raczyk-Stanisławiak, E. Ciemniecka, J. Świetlik, J. Nawrocki: „Usuwanie prekursorów biodegradowalnej materii organicznej w procesie biofiltracji”. *Ochrona Środowiska*, 3, 59-64, 2007.
IF = -/0,425/0,480

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań w skali modelowej, optymalizacji parametrów technologicznych pracy biofiltrów, wykonaniu

eksperymentów mających na celu porównanie efektywności usuwania prekursorów BWO z wód po pierwszym i drugim stopniu uzdatniania, wyznaczeniu potencjału tworzenia produktów ubocznych dezynfekcji w wodach po biofiltracji, wykonaniu analiz HP-SEC, przygotowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

- H-8** J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki: „The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation”. *Water Research*, 43, 463-473, 2009.
IF = 4,355/5,991/6,769

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na postawieniu hipotezy, zaprojektowaniu cyklu badań, doborze reprezentatywnych typów wód (wody powierzchniowe, wody głębinowe), wyznaczeniu potencjału tworzenia biodegradowalnych produktów dezynfekcji, analizie zmian w strukturze NMO metodą HP-SEC, obróbce danych, przygotowaniu części manuskryptu. Jako autor do korespondencji prowadziłam również korespondencję oraz dyskusje z recenzentami pracy. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

- H-9** J. Nawrocki, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, A. Olejnik, M. Sroka: „Corrosion in a distribution system. Steady water and its composition”. *Water Research*, 44(6), 1863-1872, 2010.
IF = 4,546/5,991/6,769

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w projektowaniu badań, opracowaniu metodyki poboru wycinków pracujących sieci dystrybucyjnych umożliwiającej pobór wód stagnujących i nadosadowych w atmosferze gazu obojętnego, przeprowadzeniu analizy struktury materii organicznej w wodach stagnujących i nadosadowych, wykonaniu analiz składu badanych wód, analizie danych oraz przygotowaniu części manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- H-10** E. Ranieri, J. Świetlik: „DBPs control in european drinking water treatment plants using chlorine dioxide: Two case studies”. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 18 (2), pp. 85-91; 2010.
IF = 1,333/0,591/0,794

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań i projektowaniu stacji pilotowej zlokalizowanej na terenie Aquedotto Pugliese (Fortore, Włochy), wykonaniu charakterystyki wód surowych i uzdatnianych metodą HP-SEC, oznaczeniu biodegradowalnych produktów ubocznych dezynfekcji, opracowaniu danych, przygotowaniu części manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- H-11** I. Kozyatnyk, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, A. Dąbrowska, N. Klymenko, J. Nawrocki: „Influence of oxidation on fulvic acids composition and biodegradability”. *Chemosphere*, 92(10), 1335-1342, 2013.
IF = 3,499/3,698/4,068

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu

oznaczeń BWO i kwasów organicznych, analizie zmian w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych kwasów fulwowych pod wpływem środków dezynfekcyjnych, przygotowaniu części manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 35%.

- H-12** I. Kozyatnyk, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, N. Klymenko and J. Nawrocki: „Oxidized fulvic acids adsorption on activated carbon”. *Water Science & Technology: Water Supply* 14(2), 238-245, 2014.
IF = 0,394/0,532/-

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań dotyczących stosowania utleniaczy, wykonaniu oznaczeń BDOC, wykonaniu analiz zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych NMO techniką HP-SEC w czasie podczas procesu adsorpcji, opracowaniu wyników, przygotowaniu części manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

- H-13** J. Świetlik, T. Laskowski, I. Kozyatnyk: „Adsorption of natural organic matter on the products of water-pipe corrosion”. *Water Air and Soil Pollution* 226(7), 1-9, 2015.
IF = 1,551/1,551/1,833

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i metodyki badań, opracowaniu metodyki poboru wycinków rur z pracujących sieci dystrybucyjnych, umożliwiającą pobór osadów korozyjnych w atmosferze gazu obojętnego, wykonaniu badań nad zmianami w rozkładzie mas cząsteczkowych i przebiegiem procesu adsorpcji NMO na osadach korozyjnych techniką HP-SEC, opracowanie wyników, przygotowanie części manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

Impact factor (IF) publikacji naukowych podano: zgodnie z rokiem ich opublikowania/ bieżący/z okresu ostatnich pięciu lat.

Sumaryczny impact factor (IF):	24,453/40,729/44,230
Średni IF:	2,445/3,133/3,686
Liczba cytowań:	WoS = 295 Scopus = 327
Bez autocytowań:	WoS = 286 Scopus = 294
Suma punktów MNiSzW:	375

c) omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

„Przyczyny spadku stabilności biologicznej wody wodociągowej podczas jej dezynfekcji i dystrybucji”.

Wprowadzenie

Od dziesięcioleci przedsiębiorstwa wodociągowe dokładają wszelkich starań aby dostarczyć konsumentom wodę pitną o parametrach spełniających kryteria jakościowe normowane aktami prawnymi obowiązującymi na terenie danego kraju. Wody surowe poddawane procesowi oczyszczania zawierają liczne domieszki chemiczne i biologiczne, które usuwane są w procesach fizycznych, chemicznych i biologicznych w odpowiednio zaprojektowanych i dobranych ciągach technologicznych. Kolejnym wyzwaniem dla przedsiębiorstw wodociągowych jest utrzymanie wysokiej jakości wyprodukowanej wody pitnej w systemach dystrybucji. Czynniki mogący mieć wpływ na spadek jakości przesyłanej wody są: wtórne zanieczyszczenie sieci będące wynikiem jej nieszczelności (awarie, pęknięcia, korozja wżerowa), oddziaływanie transportowanej wody z materiałami z których wykonana jest sieć dystrybucyjna (korozja, wymywanie jonów metali), jak również różnorodne procesy biologiczne i fizykochemiczne zachodzące w przesyłanej wodzie. Spośród wymienionych przyczyn pogorszenia się jakości wody dystrybuowanej największe znaczenie z punktu widzenia zdrowia i komfortu konsumentów mają procesy biologiczne, w wyniku których może dojść do skażenia mikrobiologicznego wody patogenami, pogorszenia parametrów organoleptycznych wody (smak i zapach), a w konsekwencji niekontrolowanego rozwoju mikroorganizmów w przewodach - do intensyfikacji korozji mikrobiologicznej. Aby ograniczyć zachodzenie procesów biologicznych w sieciach dystrybucyjnych konieczne jest stosowanie dezynfekcji końcowej, która powinna zapewnić obecność dezynfektanta pozostałego w stężeniu pozwalającym na utrzymanie bezpieczeństwa mikrobiologicznego wody aż do kranu konsumenta, lub produkcja wody stabilnej biologicznie i jej dystrybucja w systemach opartych na materiałach biostabilnych w kontakcie z wodą [1,2].

Jak dotąd przeważająca część przedsiębiorstw wodociągowych do utrzymania stabilności mikrobiologicznej stosuje dezynfekcję chemiczną przy wykorzystaniu związków chloru (chlor gazowy, podchloryn sodu, chloraminy). Dezynfekcja chemiczna związkami chloru ma jednak liczne wady. Przede wszystkim w wyniku reakcji z rozpuszczoną w wodzie naturalną materią organiczną (NMO) powstają chlorowane produkty uboczne dezynfekcji o udokumentowanym szkodliwym wpływie na organizmy żywe, których stężenie w wodzie pitnej jest restrykcyjnie normowane [3]. W konsekwencji w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie dwutlenkiem chloru jako końcowym dezynfektantem, ze względu na udokumentowany brak potencjału tworzenia chlorowanych produktów ubocznych [4-7]. Stosowanie dezynfekcji chemicznej jest też często przyczyną skarg konsumentów dotyczących przykrego zapachu wody pitnej. Ponadto wykazano, że chemiczne środki dezynfekcyjne ulegają stopniowemu zanikowi w sieciach dystrybucyjnych, co w skrajnych przypadkach skutkowało zakażeniami przenoszonymi przez wodę [8]. W konsekwencji już w

latach 80-tych XX. w niektórych krajach Europy Zachodniej rozpoczęto badania nad przyczynami braku stabilności wody dystrybuowanej, które zaowocowały opracowaniem i wdrożeniem technologii umożliwiających wprowadzanie do sieci i dystrybucję wody bez konieczności jej dezynfekowania [9]. Za czynnik krytyczny przyjęto obecność w wodzie biodegradowalnych związków organicznych (BZO). Największe osiągnięcia w zakresie produkcji i przesyłu wody stabilnej biologicznie uzyskano w Holandii, gdzie od 2005 r. całkowicie zrezygnowano z wstępnej i końcowej dezynfekcji związkami chloru. Osiągnięcia te są efektem wieloletnich badań zespołu D. van der Kooija [9-11], który wykazał, że odejście od dezynfekcji jest możliwe gdy: ujmowana woda jest możliwie wysokiej jakości; w ciągu technologicznym stosowane są preferencyjnie fizyczne metody oczyszczania (infiltracja sztuczna i brzegowa, sedymentacja, filtracja, dezynfekcja promieniami UV) oraz utlenianie ozonem i/lub nadtlaniem wodoru; zminimalizowana jest ilość awarii sieci; sieć dystrybucyjna jest monitorowana w sposób ciągły i – co najważniejsze – produkowana woda jest stabilna biologicznie [12].

Niestety praktyka wodociągowa pokazuje, że pomimo skutecznego odejścia od dezynfekcji końcowej w miastach Holandii, Szwajcarii, Francji czy Niemiec nadal nie udaje się tego przeprowadzić w zdecydowanej większości stacji wodociągowych. Najczęściej za przyczyny konsekwentnego stosowania dezynfekcji końcowej podaje się brak pełnego zrozumienia zjawisk decydujących o wtórnym skażeniu sieci, brak stabilności warunków hydraulicznych w działających układach przesyłowych [13] oraz wiek i stan sieci dystrybucyjnych, często opartych na ulegającym korozji żeliwie szarym [14]. Dodatkowym czynnikiem jest obecność w uzdatnionych wodach części NMO, której nie udało się usunąć w stosowanych w technologii procesach jednostkowych, a która może stanowić źródło substancji odżywczych dla mikroorganizmów zasiedlających pracujące sieci dystrybucyjne. W konsekwencji producenci wody pitnej podejmują starania mające na celu zwiększenie efektywności usuwania z wody NMO ze szczególnym naciskiem na frakcje biodostępne, co w założeniu powinno umożliwić obniżenie do minimum dawki środków dezynfekcyjnych, a w dłuższej perspektywie czasowej umożliwić całkowitą rezygnację z końcowej dezynfekcji.

Cel badań

Zasadniczym celem przeprowadzonych prac badawczych, których wyniki opublikowano w artykułach **H-1 – H-13**, była analiza przemian NMO podczas procesu uzdatniania i dystrybucji wody mająca na celu ocenę wpływu procesów jednostkowych tzw. II-go stopnia uzdatniania (ozonowanie i filtracja przez biologicznie aktywne filtry węglowe) oraz dezynfekcji chemicznej na powstawanie biodegradowalnego węgla organicznego (BWO). W toku badań analizowano ilość i rodzaj powstających biodegradowalnych produktów ubocznych wprowadzanych wraz z wodą do sieci wodociągowych, a także badano przemiany NMO w warunkach panujących w sieci dystrybucyjnej. Prace badawcze prowadzono zarówno w skali półtechnicznej na stacjach pilotażowych, w warunkach rzeczywistych na pracujących sieciach dystrybucyjnych, jak również w warunkach laboratoryjnych. Rezultaty przeprowadzonych badań umożliwiły wytypowanie czynników decydujących o spadku stabilności biologicznej wody wodociągowej podczas procesu dezynfekcji powszechnie stosowanymi środkami dezynfekcyjnymi oraz w trakcie dystrybucji.

Stabilność biologiczna wody wodociągowej

Zgodnie z definicją zaproponowaną przez Rittman'a i Snoeyink'a w 1984 r. [15], biostabilność to niezdolność wody do podtrzymywania lub stymulowania rozwoju mikroorganizmów w warunkach braku dezynfekcji. Brak stabilności biologicznej wody powodowany jest obecnością podatnych na biodegradację nieorganicznych i organicznych domieszek o charakterze reduktorów, do których zaliczamy azot amonowy, azot azotynowy, żelazo(II), mangan(II), wodór gazowy rozpuszczony, disiarczki, tiosiarczany i siarkowodór oraz podatny na biodegradację węgiel organiczny (BWO) [2]. W prawidłowo uzdatnionej wodzie o jej stabilności biologicznej decyduje w zasadzie wyłącznie BWO.

Do najważniejszych skutków braku biostabilności wody należy zaliczyć wtórny rozwój mikroorganizmów w wodzie często powiązany z rozwojem biofilmu, występowanie korozji mikrobiologicznej metali i rozpuszczanie jej produktów oraz zwiększone zużycie środków dezynfekcyjnych, współdecydujące o wtórnym zanieczyszczeniu wody [16-20]. Servais z zespołem [21] podkreśla, że rozwój bakterii w sieci dystrybucyjnej jest powodem wzrostu mętności, barwy, a także zapachu i smaku wody. Przyjmuje się, że praktycznie wszystkie mikroorganizmy obecne w biofilmach uczestniczą w korozji mikrobiologicznej, przy czym główną rolę przypisuje się bakteriom żelazowym i siarkowym. Rozwój biofilmu w sieci dystrybucyjnej jest silnie uzależniony od materiału, z którego wykonana jest sieć. Według Niquette i in. [22] biofilmy najłatwiej tworzą się na powierzchni rur żeliwnych i stalowych.

Do wtórnego rozwoju bakterii w dystrybuowanej wodzie oraz powstawania biofilmu na ścianach przewodów przesyłowych niezbędne są: węgiel jako źródło energii, azot i fosfor. Zarówno azot, jak i fosfor to pierwiastki zawsze obecne w dystrybuowanej wodzie (głównym źródłem fosforu jest korozja żeliwa), w związku z czym czynnikiem limitującym wtórny rozrost bakterii może być obecny w wodzie BWO. Według LeChevallier'a i in. [23] korzystny dla rozwoju biofilmu stosunek węgla biodegradowalnego do azotu do fosforu wynosi: 100:10:1 [2,24]. W wodach poddawanych uzdatnianiu stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) będącego miarą ilości NMO, może się wahać w granicach od 0,1-15 mg/L, przy czym w procesie technologicznym stężenie to jest zwykle obniżane do poziomu nie przekraczającego 5 mg/L. Część RWO w wodach surowych (ok. < 0,1-2 mg/L) stanowi BWO, który może być źródłem węgla i energii dla bakterii [2]. Pozostałe związki organiczne zaliczane są do tzw. frakcji refrakcyjnej, która ma niewielki wpływ na rozwój mikroorganizmów [25]. Frakcję BWO można podzielić na trzy części: frakcję przyswajalną (PWO), bezpośrednio wykorzystywaną przez drobnoustroje, frakcję szybko hydrolizowaną przez bakterie (głównie polimery organiczne) oraz frakcję cząsteczek ulegających powolnej hydrolizie enzymatycznej [2].

Przyjmuje się, że w sieciach wodociągowych nie stosujących dezynfekcji chemicznej woda spełnia kryterium biostabilności jeżeli stężenie PWO nie przekracza 10 µg/L (Holandia, Japonia) [9,26], 32 µg/L (Szwajcaria) [27] i 50 µg/L (Belgia) [28]. W przypadku sieci przesyłowych charakteryzujących się zróżnicowanym materiałem przewodów i zasiedlonych przez mikroorganizmy wbudowane w biofilm dezynfekcja chemiczna jest już konieczna przy stężeniu PWO przekraczającym 10 µg/L [23]. Autorzy prac [26,29] wykazali również, że na podstawie oznaczonej zawartości PWO można kształtować dawkę środka dezynfekcyjnego, np. w japońskim Kyoto przyjęto, że przy stężeniu PWO=10,9 µg/L optymalna dawka chloru wynosi zaledwie 0,05 mgCl₂/L. Dla BWO jako kryteria biostabilności przyjmuje się w literaturze różne wartości - od 0,16 mg/L dla wody niechlorowanej wg [30] do 0,15 mg/l w 20°C i 0,30 mg/L w 15°C dla wody chlorowanej [31]. W literaturze nadal brakuje jednolitego

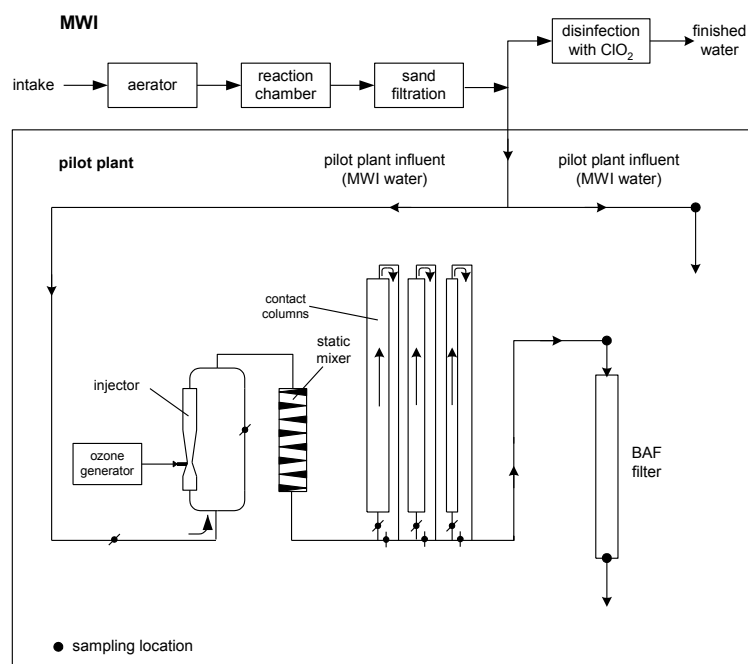
poglądu na temat granicznych dla stabilności biologicznej wody wartości stężeń PWO i BWO, a przyjmowane poziomy zawsze są bliskie granicy oznaczalności tych parametrów. Uzyskanie wody o tak niskich stężeniach PWO i BWO jest trudne i wymaga stosowania efektywnych metod usuwania NMO (brzegowa i sztuczna infiltracja, filtry powolne, biologicznie aktywne filtry węglowe(BAFW)). Jednak jak wykazały badania zaprezentowane w pracach **H-1,H-7**, nawet filtracja przez BAFW połączona z ozonowaniem nie zapewnia całkowitego usunięcia prekursorów BWO. W konsekwencji dezynfekcja końcowa dwutlenkiem chloru i/lub chlorem generuje znaczące ilości BWO [**H-1,H-3,H-4,H-7,H-8,H-11,H-12**], co obniża stabilność biologiczną dystrybuowanej wody, a przy stopniowym zaniku pozostałego środka dezynfekcyjnego prowadzić może do wtórnego zanieczyszczenia i skażenia wody drobnoustrojami.

Usuwanie prekursorów BWO

W procesie uzdatniania wody NMO jest sukcesywnie usuwana w poszczególnych procesach jednostkowych, jednak stężenie frakcji PWO najefektywniej obniżane jest w procesach sedymentacji, filtracji pośpiesznej oraz na złożach BAFW [32]. Przed wprowadzeniem wody na BAFW prowadzony jest najczęściej proces ozonowania w celu wygenerowania BWO, który następnie powinien być skutecznie usunięty w złożu filtracyjnym. Ilość powstających podczas ozonowania związków biodegradowalnych zwiększa się wraz ze wzrostem dawki środka dezynfekcyjnego [**H-1,H-4**]. Głównymi produktami ozonowania wody zawierającej NMO są kwasy karboksylowe [5,**H-1,H-7,H-8,H-11**] i aldehydy [5,**H-1,H-8,H-11**]. Produkty te stanowią zaledwie 37% BWO [33], przy czym same kwasy karboksylowe mogą stanowić od 4-23% BWO w zależności od podatności NMO na reakcję z ozonem [**H-4**]. Pozostałe związki pozostają niezidentyfikowane [**H-8**].

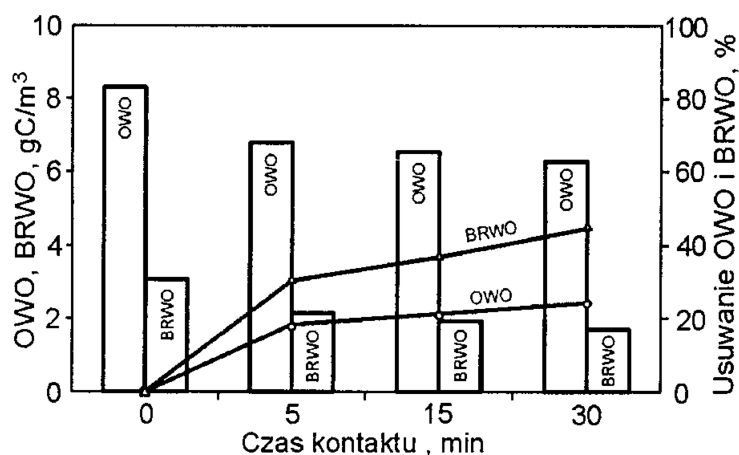
Analiza zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych NMO (pochodzącej z różnych źródeł) w procesie ozonowania wykazała wysoką podatność na reakcję z utleniaczem frakcji NMO o najwyższych i średnich masach cząsteczkowych (>500 Da), przy czym frakcja >1000 Da ulegała w procesie całkowitemu rozpadowi [**H-2–H-6,H-8,H-12**]. W wyniku degradacji frakcji wysokocząsteczkowych powstawały produkty uboczne o niższych masach, bogate w grupy funkcyjne o charakterze hydrofilowym [**H-2–H-6,H-8**]. Obserwacje te potwierdzono przy wykorzystaniu technik fluorescencyjnych. Analiza widm emisyjnych i synchronicznych wykonana dla różnych frakcji NMO, przed i po reakcji z ozonem, wykazała powstawanie w układzie znaczących ilości produktów karbonylowych i karboksylowych, jak również wzrost udziału niskocząsteczkowych, aromatycznych i alifatycznych amin i aminokwasów [**H-2,H-6**].

Badania nad efektywnością usuwania produktów karboksylowych i karbonylowych ozonowania wody wykazały, że związki te są skutecznie usuwane podczas filtracji przez BAFW [28,34], jednak w literaturze nie było doniesień dotyczących usuwania pozostałych komponentów BWO. W celu określenia efektywności usuwania BWO na BAFW przeprowadzono badania modelowe w skali półtechnicznej stosując czasy kontaktu wody ze złożem w zakresie 2-30 min (rys. 1) [**H-1,H-7**].



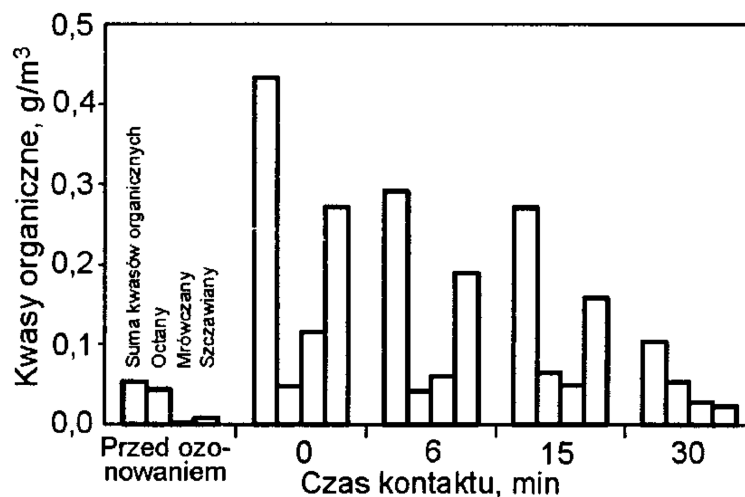
Rys. 1. Stacja modelowa zlokalizowana na terenie SUW Mosina (MWI) [H-1].

Stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu kontaktu wody z BAFW wzrasta zarówno efektywność usuwania RWO, i wynosi odpowiednio 18%, 21% i 24% dla czasów kontaktu 5, 15 i 30 min. Znacznie wyższą skuteczność procesu biofiltracji zaobserwowano w przypadku BWO. Przy 5 min. czasie kontaktu stopień usunięcia wynosił 30% wartości początkowej BWO, natomiast wydłużenie czasu do 30 min. spowodowało dalszy wzrost efektywności do poziomu 45% [H-7]. Wykazano, że pomimo stosunkowo dużej skuteczności połączonych procesów ozonowania-biofiltracji stosowane w technologii czasy kontaktu wody ze złożem zapewniają jedynie częściowe usunięcie zarówno RWO, jak i BWO z uzdatnianej wody (rys. 2) [H-7]. W konsekwencji w wodzie uzdatnionej wprowadzanej do sieci dystrybucyjnej obecne są zarówno reaktywne komponenty NMO, jak i tzw. wolny BWO, mogący stanowić przyczynę zachwiania biostabilności wody [H-1,H-7].



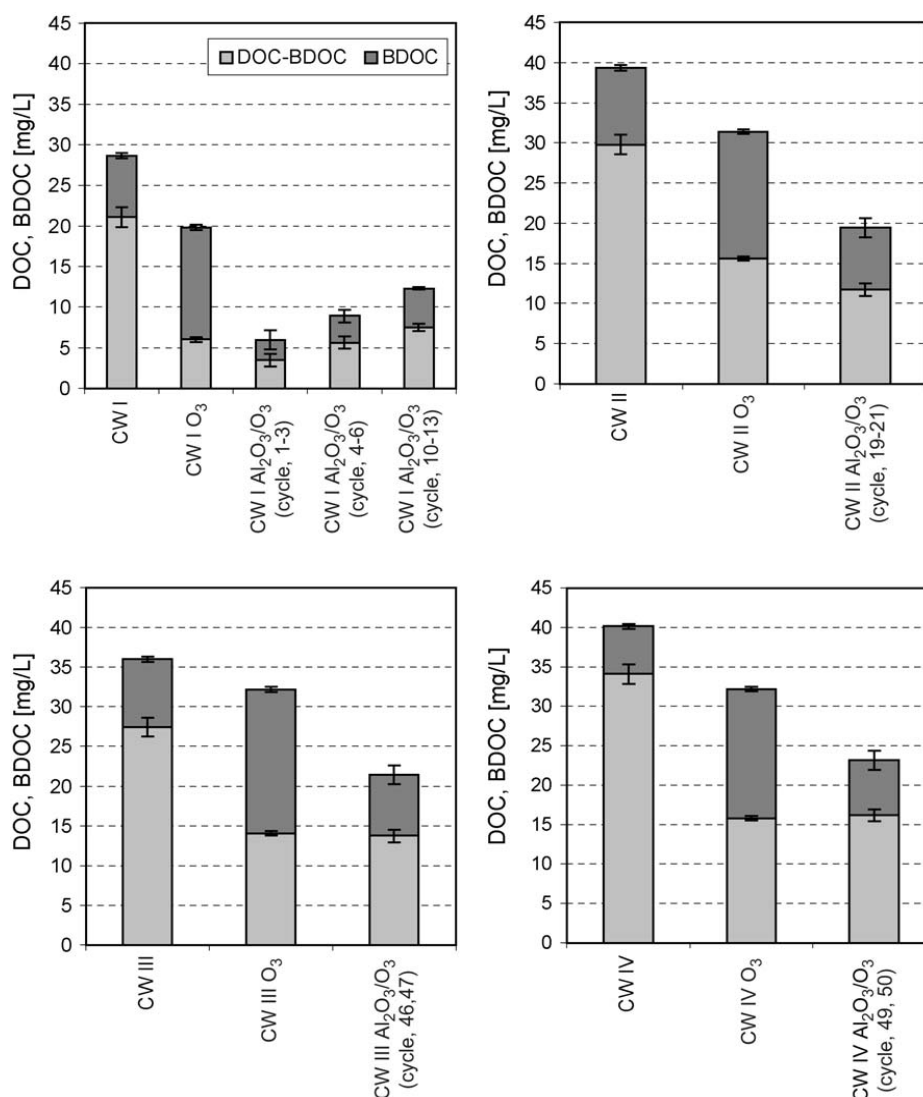
Rys. 2. Usunięcie OWO i BWO (BRWO na rysunku) z wody podczas ozonowania i biofiltracji [H-7].

W procesie monitorowano również efektywność usuwania kwasów organicznych (mrówkowy, octowy, szczawiowy) zaliczanych do PWO, a których ilość dla różnego typu wód powierzchniowych i głębinowych może się wahać w granicach 4-23% BWO [H-4]. Wykazano, że pomimo sukcesywnej biodegradacji tych związków przez mikroorganizmy zasiedlające BAFW nie są one w pełni usuwane z uzdatnianej wody nawet przy długim czasie kontaktu ze złożem [H-7]. Najwyższy stopień usunięcia uzyskano dla kwasu szczawiowego, natomiast stężenie kwasu octowego w zasadzie pozostawało bez zmian niezależnie od czasu kontaktu (rys. 3) [H-7]. Tym samym wykazano, że dla wysokich stężeń frakcji PWO (>300 µg/L) na drodze ozonowania i biofiltracji nie uzyskuje się wody stabilnej biologicznie [H-1,H-7].



Rys. 3. Powstawanie kwasów karboksylowych podczas ozonowania wody i ich usuwanie w procesie biofiltracji [H-7].

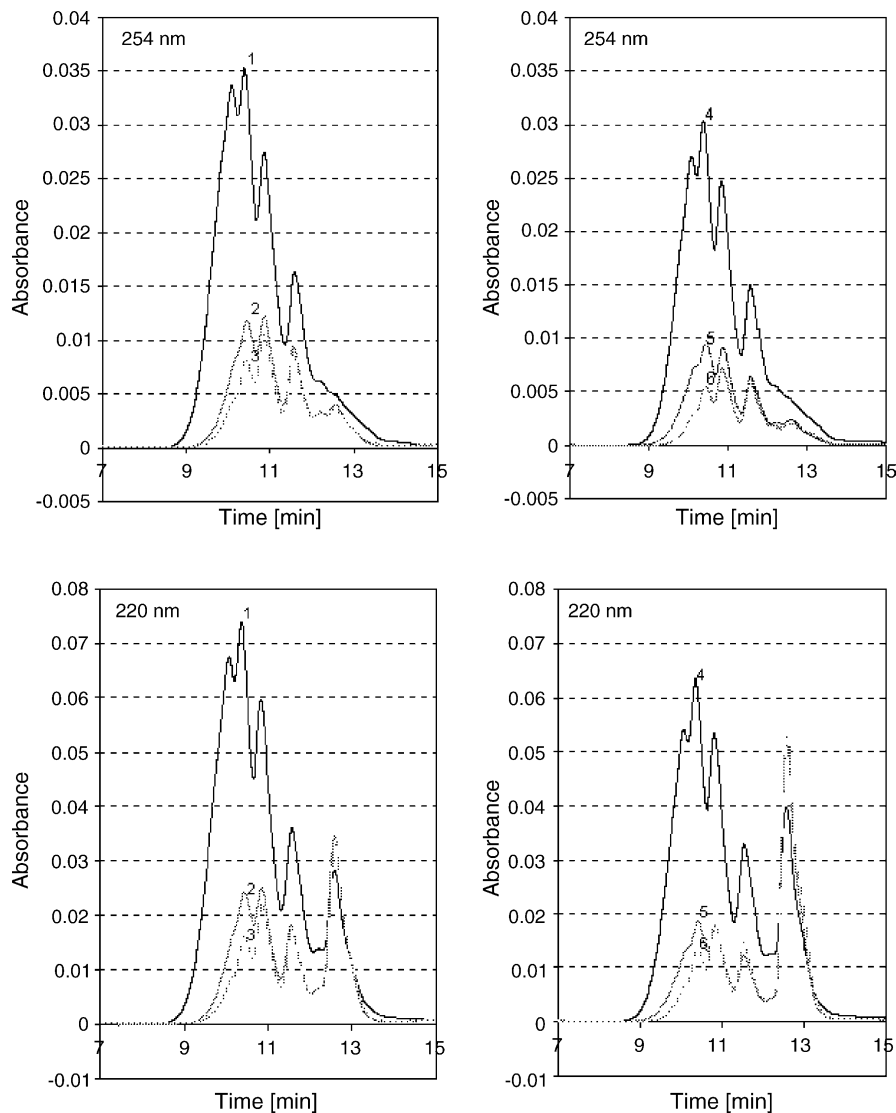
Metodą alternatywną mogącą znaleźć zastosowanie w usuwaniu BWO jest ozonowanie katalityczne w obecności tlenku glinu jako katalizatora (proces Al_2O_3/O_3). Wysoka aktywność katalityczna Al_2O_3 wobec NMO wiąże się z jego zdolnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonogennych związków organicznych, co daje w rezultacie wzrost hydrofobowości powierzchni katalizatora. Zaadsorbowana warstwa organiczna jest znacznie mniej polarna niż otaczająca ją woda, co zwiększa powinowactwo ozonu. W rezultacie obserwowane jest lokalne zwiększenie stężenia ozonu w warstwie organicznej, a tym samym zwiększenie efektywności procesu ozonowania [H-5,35]. Badania w układzie modelowym, zakładającym wielokrotne użycie katalizatora (62 cykle) przeprowadzono stosując wysoką dawkę ozonu (średnio 2 mg O_3 /mg RWO) i czas kontaktu 16 minut [H-5]. Monitoring zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych NMO po procesie ozonowania katalitycznego metodą HP-SEC wykazał, całkowite usunięcie frakcji NMO o najwyższych masach >2000 Da, a także wykazał efektywniejszą degradację cząsteczek o masach >600 Da w porównaniu z ozonowaniem klasycznym. W procesie Al_2O_3/O_3 generowano również znacznie mniejsze ilości kwasów karboksylowych zaliczanych do frakcji PWO, w porównaniu z ozonowaniem [H-5]. Ozonowanie katalityczne zwiększało udział procentowy BWO w porównaniu z wodą surową, jednak ilość wygenerowanych związków biodegradowalnych była znacznie niższa niż po procesie ozonowania (rys. 4) [H-5].



Rys. 4. BWO i RWO przed i po ozonowaniu i ozonowaniu katalitycznym [H-5].

W procesie uzyskano również usunięcie RWO średnio o 50%, podczas gdy w ozonowaniu klasycznym uzyskano redukcję tego parametru na poziomie 25%. Następnie badane wody poddawano procesowi biodegradacji z długim czasem inkubacji wynoszącym 5 dób. Analiza HP-SEC wykazała, że zarówno po ozonowaniu, jak i procesie Al₂O₃/O₃ podczas biodegradacji z wody usuwane są cząsteczki o masach >250 Da. Dodatkowo, ozonowanie katalityczne powodowało wzrost biodegradowalności cząsteczek o relatywnie wysokich ciężarach cząsteczkowych z zakresu 500-1000 Da w porównaniu z ozonowaniem (rys. 5) [H-5]. W obu przypadkach zaobserwowano wzrost sygnałów związanych z obecnością niskocząsteczkowych (<240 Da) produktów ubocznych procesu bogatych w grupy funkcyjne [H-2,H-6,H-8]. Tym samym wykazano, że ozonowanie katalityczne może być alternatywną metodą generowania BWO przed wprowadzeniem wody na BAFW. Proces obok zdecydowanej redukcji RWO, generuje niższe sumaryczne stężenie PWO oraz BWO w porównaniu z ozonowaniem [H-5]. W konsekwencji, PWO i część BWO powinna zostać efektywnie usunięta podczas filtracji przez BAFW. Ograniczeniem procesu Al₂O₃/O₃ może być

jednak obecność wielkocząsteczkowych składników BWO, które ulegają biodegradacji w dłuższym czasie. Ich obecność może obniżyć stabilność biologiczną wody, szczególnie w sytuacjach ograniczonego lub wstrzymanego przepływu wody, np. na tzw. końcówkach sieci.



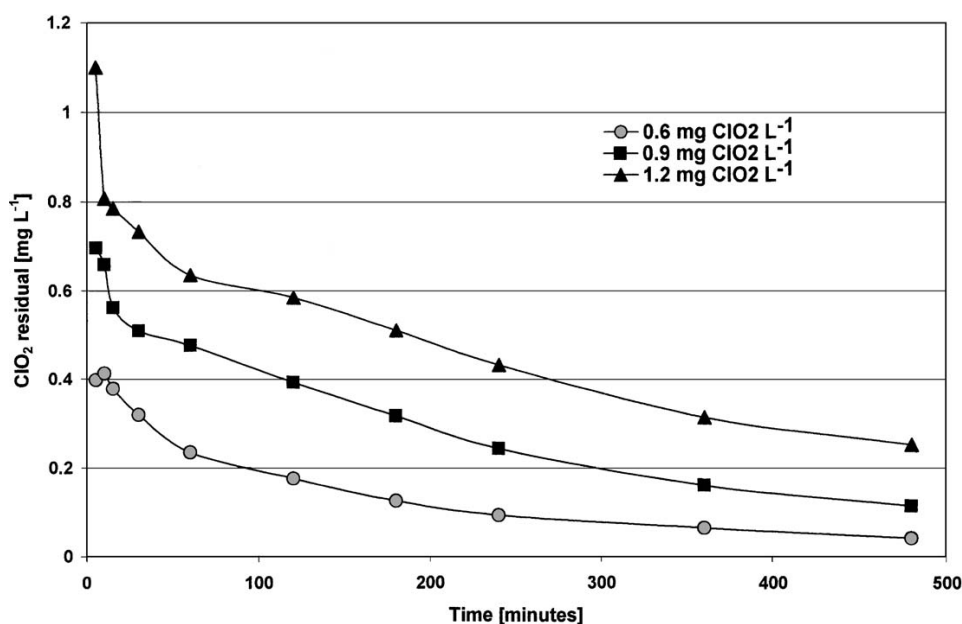
Rys. 5. Chromatogramy HP-SEC: 1) NMO; 2) NMO+O₃; 3) NMO+Al₂O₃/O₃ (cykle 49,50); 4) NMO+biodegradacja; 5) NMO+O₃+biodegradacja; 6) NMO+Al₂O₃/O₃ (cykle 49,50)+biodegradacja [H-5].

Dezynfekcja końcowa i jej wpływ na stabilność biologiczną wody

W celu zapewnienia stabilności biologicznej woda uzdatniona zawierająca domieszki organiczne jest dezynfekowana chemicznie, najczęściej przy użyciu chloru lub dwutlenku chloru. Chlorowanie wody wiąże się z powstawaniem niepożądanych produktów ubocznych dezynfekcji: trihalometanów (THM), kwasów halogenooctowych (HAA) i innych związków halogenoorganicznych [5,H-10], których stężenie w wodzie do picia jest restrykcyjnie

normowane. W celu dostosowania jakości wody do obowiązujących przepisów przedsiębiorstwa wodociągowe w latach 90. XX-w zaczęły stosować do dezynfekcji dwutlenek chloru. Związek ten obok silnych własności dezynfekcyjnych charakteryzuje się brakiem reaktywności z amoniakiem i grupami aminowymi, a także nie generuje powstawania chlorowanych produktów ubocznych dezynfekcji [5-7]. Wadą stosowania ClO_2 jest powstawanie normowanych, nieorganicznych produktów ubocznych: chlorynów i chloranów, które mają szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi (w wysokich stężeniach mogą np. powodować anemię hemolityczną) [36].

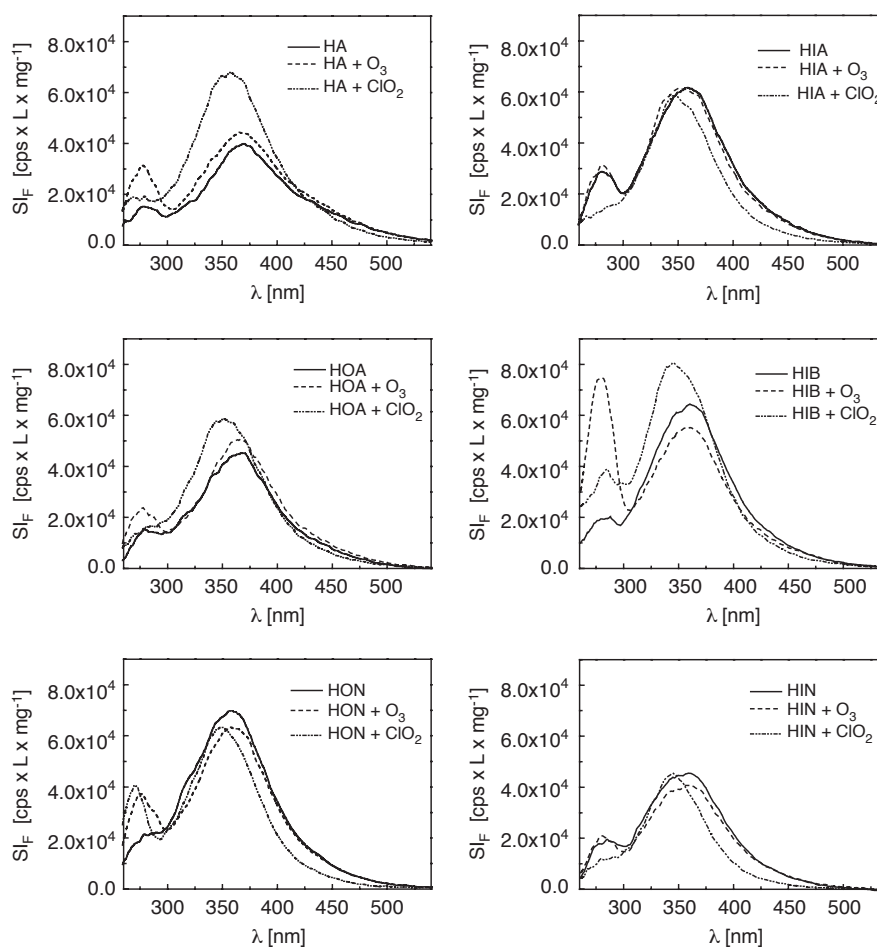
Dwutlenek chloru jest silnym utleniaczem, którego potencjał oksydacyjny wykorzystywany był do obniżenia stężenia prekursorów związków halogenoorganicznych w dezynfekowanych wodach [36]. Jednak w późniejszych badaniach, których byłem współautorem, wykazano, że stosowany jako środek do dezynfekcji ClO_2 reaguje w sposób ciągły z obecną w wodzie NMO [37,38]. Kontynuacja badań nad przebiegiem dezynfekcji ClO_2 w czasie pozwoliła, po raz pierwszy wykazać, że reakcja NMO z ClO_2 zachodzi aż do całkowitego zaniku jednego z substratów, którym najczęściej okazuje się być środek dezynfekcyjny (rys. 6) [H-1,H-10]. W konsekwencji prowadzi to zachwiania stabilności biologicznej wody ze względu na brak pozostałego środka dezynfekcyjnego.



Rys. 6. Stężenie pozostałego ClO_2 w funkcji czasu retencji w sieci dystrybucyjnej w wodzie po biofiltracji [H-1].

W reakcji NMO z dwutlenkiem chloru powstają znaczące ilości produktów karbonylowych [39]. Możliwość generowania w reakcji NMO z ClO_2 aldehydów i długołańcuchowych kwasów karboksylowych postulowano też w pracach [6,40,41]. Jednak w literaturze nie było żadnych doniesień o utlenianiu NMO dwutlenkiem chloru oraz możliwości tworzenia w tej reakcji BWO. Przeprowadzone kompleksowe badania w tym zakresie wykazały wysoką podatność na utlenianie ClO_2 wodnej materii organicznej [H-1-H-4,H-6-H-8,H-10-H-12]. Analizowano wpływ utleniacza na zmiany w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych NMO przy wykorzystaniu technik fluorescencji synchronicznej i

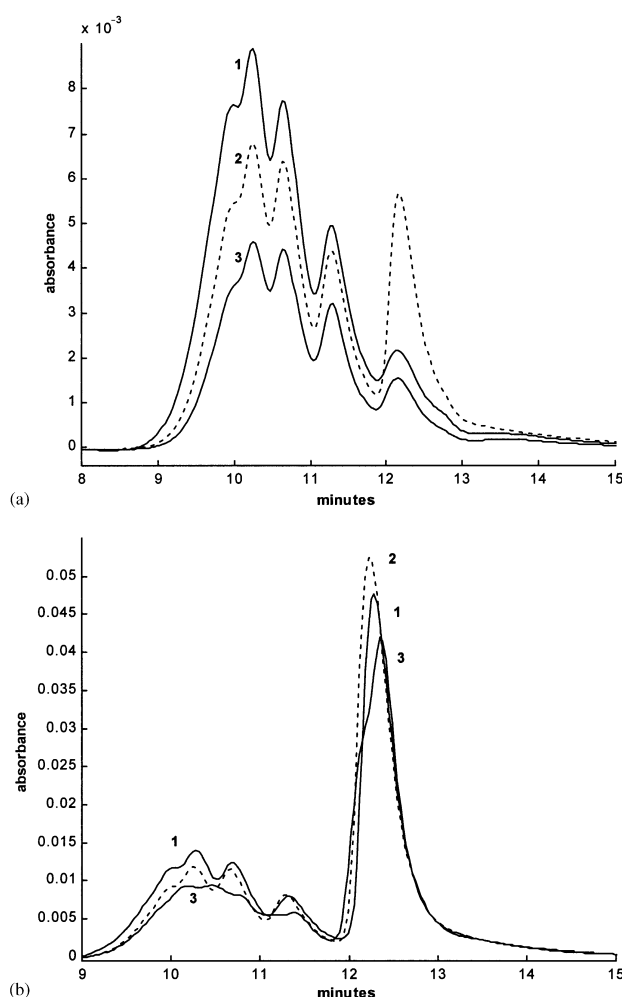
emisyjnej oraz HP-SEC. Badania przeprowadzono na rozfrakcjonowanej na 6 różnych frakcji NMO [H-2,H-6]. Uzyskane rezultaty jednoznacznie wykazały, że reakcji z ClO_2 ulegają wszystkie frakcje NMO, a w wyniku utleniania następuje rozpad cząsteczek na mniejsze przy jednoczesnym spadku aromatyczności [H-2]. Frakcje hydrofobowych związków neutralnych (HON), hydrofilowych kwasów (HIA) i hydrofilowych zasad (HIB) wykazały porównywalną podatność na utlenianie dwutlenkiem chloru do ozonowania [H-2]. Natomiast frakcje: kwasów huminowych (HA), hydrofobowych kwasów (HOA) i związków hydrofilowych neutralnych (HIN) wykazywały podwyższoną reaktywność z ClO_2 w porównaniu z ozonem (rys. 7) [H-2]. Frakcje HA i HOA NMO charakteryzują się obecnością skondensowanych pierścieni aromatycznych oraz dużym udziałem wiązań nienasyconych w cząsteczkach, a także obecnością grup karbonylowych i karboksylowych [H-6,H-2]. W wyniku utleniania ClO_2 zaobserwowano rozpad struktur aromatycznych, z jednoczesnym utworzeniem produktów karbonylowych i karboksylowych o niższych masach. Natomiast HIN to frakcja związków alifatycznych bogatych w komponenty węglowodanowe, które po reakcji z dwutlenkiem chloru również generowały związki zawierające w cząsteczkach grupy karbonylowe i karboksylowe [H-2,H-6]. Tym samym po raz pierwszy wykazano wysoką podatność związków wchodzących w skład wodnej NMO na reakcję utleniania ClO_2 , która w przypadku określonych grup związków była nawet wyższa niż dla ozonowania oraz wysoki potencjał tworzenia związków zaliczanych do BWO.



Rys. 7. Fluorescencyjne widma synchroniczne poszczególnych frakcji NMO przed i po reakcji z ClO_2 i O_3 ($\Delta\lambda=44$ nm) [H-2].

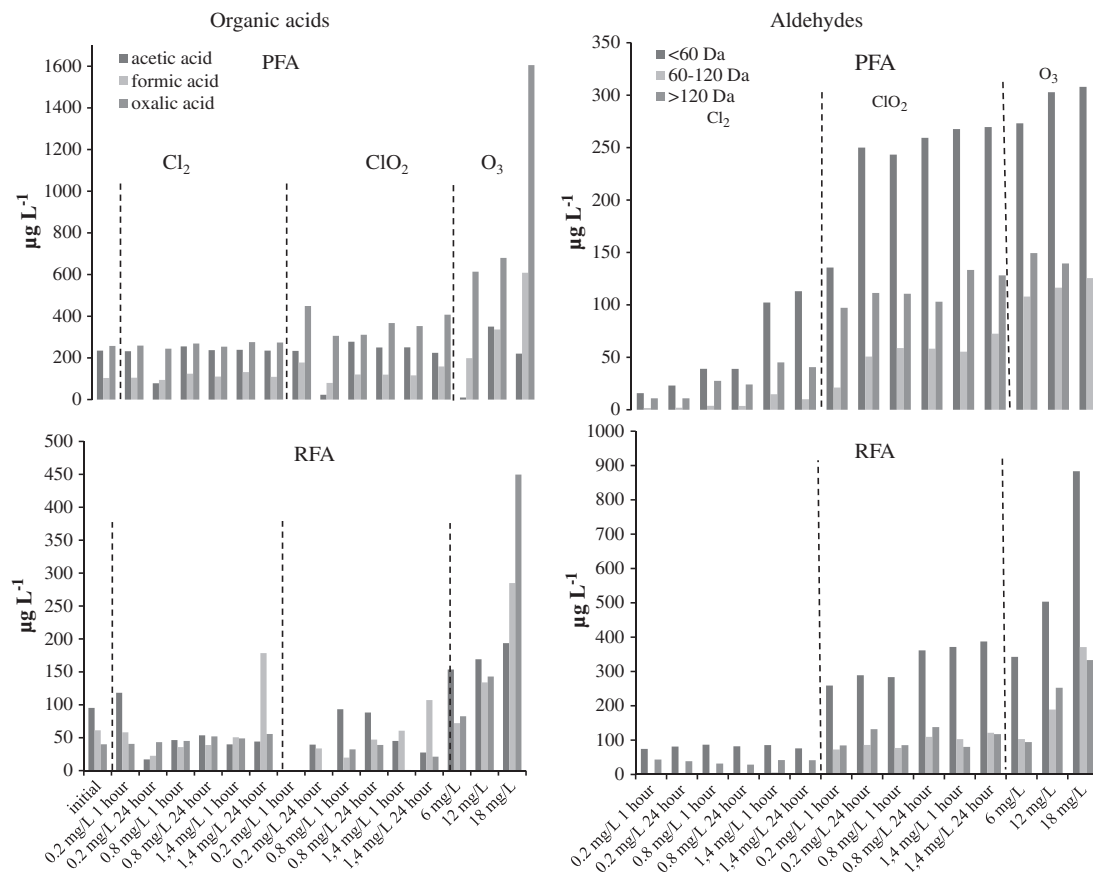
Wysoką reaktywność NMO dwutlenkiem chloru potwierdzono w badaniach przeprowadzonych na wodach naturalnych o różnym pochodzeniu (powierzchniowych i głębinowych) [H-1,H-4,H-8] i modelowych [H-11,H-12]. W badanych wodach oznaczano stężenie BWO oraz ilość i rodzaj powstających produktów ubocznych. Chromatografia wykluczania wykazała, że ClO_2 - podobnie jak ozon - powoduje rozpad cząsteczek o masach >500 Da. Dodatkowo w reakcji powstają produkty o ciężarach cząsteczkowych <300 Da, które najprawdopodobniej wchodzą w skład generowanego BWO (rys. 8) [H-8,H-4,H-1,H-3,H-11,H-12].

Analiza zmian stężenia BWO po reakcji z ClO_2 , ozonem i chlorem wykazała, że dwutlenek chloru generuje znaczące, choć niższe niż ozonowanie, ilości związków biodegradowalnych [H-8,H-4,H-1,H-3,H-11,H-12]. Również reakcja z chlorem powodowała wzrost BWO w wodach charakteryzujących się podwyższonym RWO i większą aromatycznością NMO, jednak w przypadku wód zawierających niskocząsteczkową NMO poziom BWO obniżał się, w wyniku utworzenia chloroorganicznych produktów ubocznych [H-8,H-4,H-1,H-3].

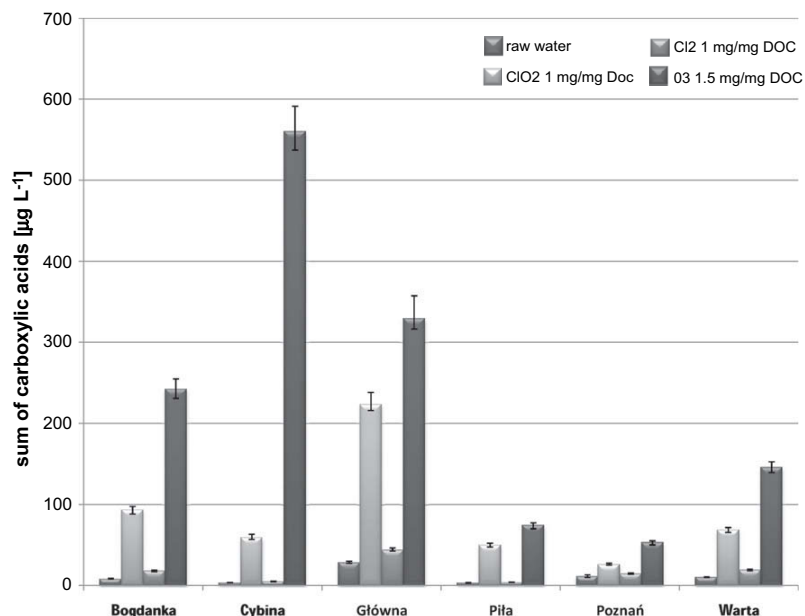


Rys. 8. Zmiany w rozkładzie ciężarów cząsteczkowych NMO w wodzie uzdatnionej z SUW Mosina (MWI) przed i po utlenianiu ClO_2 w porównaniu z ozonowaniem (a): 1-MWI; 2-MWI+12 mg ClO_2/L ; 3-MWI+2,2 mg O_3/L ; $\lambda=254$ nm; (b): 1-MWI; 2-MWI+12 mg ClO_2/L ; 3-MWI+2,2 mg O_3/L ; $\lambda=220$ nm [H-1].

Analiza produktów ubocznych reakcji NMO z ClO_2 wykazała, że w wyniku utleniania materii organicznej obecnej w wodach naturalnych powstają jedynie niewielkie ilości produktów karbonylowych, porównywalne z ilością generowaną podczas chlorowania wody [H-8,H-4], podczas gdy dla wód modelowych zawierających wyłącznie KF stężenie aldehydów było jedynie nieznacznie niższe niż po procesie ozonowania (rys. 9). W reakcji powstawały natomiast bardzo duże ilości produktów karboksylowych (kwasy: mrówkowy, octowy i szczawiowy), których sumaryczne stężenie wahało się w granicach 50-220 $\mu\text{g/L}$ (rys. 9, rys. 10) i wzrastało wraz ze wzrostem dawki ClO_2 [H-4,H-8,H-1], a wyznaczona produktywność wynosiła 5,3-17,9 $\mu\text{g/mg RWO}$ [H-8,H-4,H-1]. Ilość produktów karboksylowych po reakcji z ClO_2 była niższa niż w przypadku ozonowania, jednak znacznie przewyższała ilości tworzące się podczas dezynfekcji chlorem, gdzie produktywność wynosiła zaledwie 0,55-3,4 $\mu\text{g/mg RWO}$ [H-8]. Wyjątek stanowiły wody modelowe zawierające KF dla których produktywność kwasów organicznych po chlorowaniu była porównywalna z rezultatami uzyskanymi dla ClO_2 (rys. 9) [H-11].



Rys. 9. Stężenie kwasów organicznych i aldehydów po utlenianiu ClO_2 , ozonowaniu i chlorowaniu wód modelowych zawierających kwasy fulwowe torfowe (PFA) i rzeczne (RFA) [H-11].

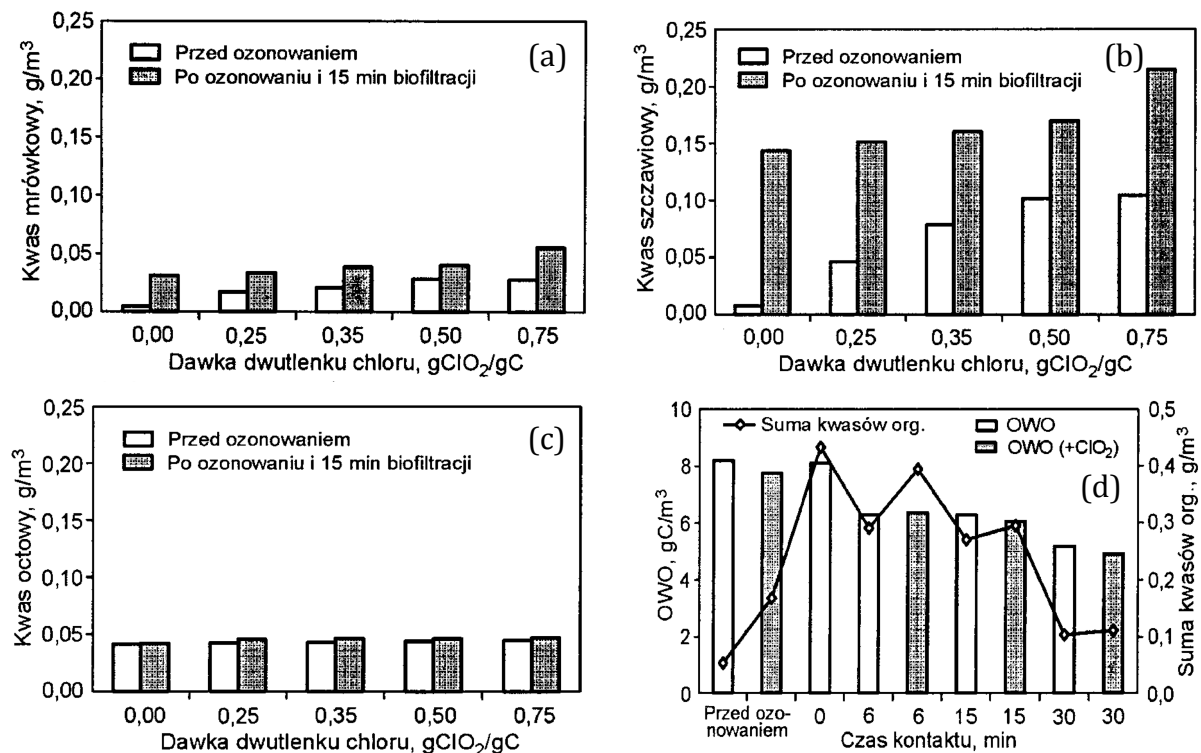


Rys. 10. Sumaryczne stężenie kwasów karboksylowych (mrówkowy, octowy, szczawiowy, ketomalonowy) powstałych w reakcji NMO z dezynfektantami (warunki: czas kontaktu 24h dla Cl_2 i ClO_2 i 30 min dla ozonu) [H-8].

W rezultacie przeprowadzonych prac badawczych po raz pierwszy wykazano, że dezynfekcja chemiczna dwutlenkiem chloru wód uzdatnionych, zawierających nieusuniętą we wcześniejszych procesach, a podatną na utlenianie ClO_2 materię organiczną, może prowadzić do obniżenia stabilności biologicznej wody w sieciach przesyłowych, szczególnie tych charakteryzujących się długim czasem retencji wody. Natomiast powstające w procesie dezynfekcji niezidentyfikowane związki organiczne wchodzące w skład BWO oraz znaczące ilości PWO mogą służyć jako substancje odżywcze dla mikroorganizmów zasiedlających przewody dystrybucyjne, powodując ich niekontrolowany rozwój.

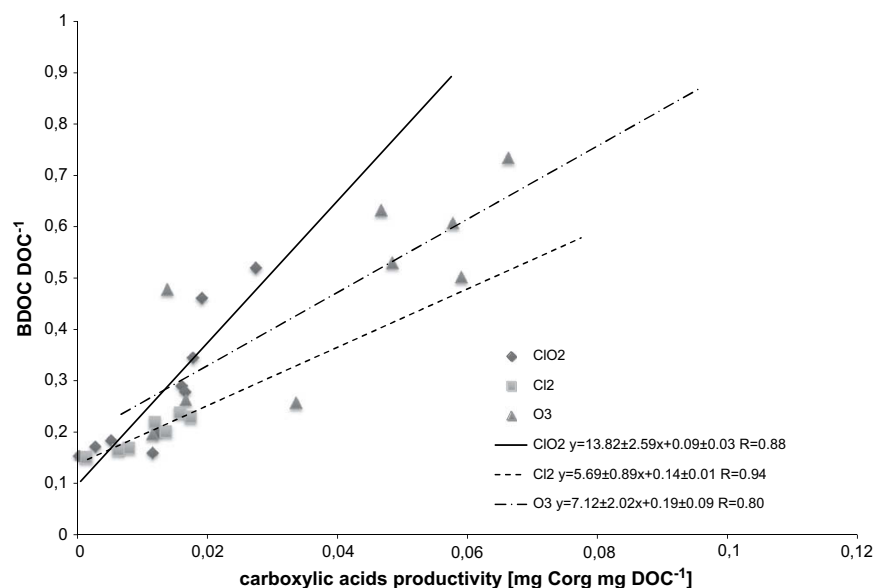
Kolejny cykl badań przeprowadzono dla wód po ozonowaniu i biofiltracji, które w założeniu powinny być pozbawione związków biodegradowalnych. Z badań opisanych we wcześniejszym paragrafie wynika jednak, że w wodzie po procesie O_3 +BAFW nadal obecne są komponenty NMO zaliczane zarówno do BWO, jak i PWO. Poddana dezynfekcji ClO_2 woda po filtrach węglowych charakteryzowała się obecnością BWO na poziomie 0,35 mg/L (czas kontaktu wody ze złożem 15 min). Po reakcji z dwutlenkiem chloru zaobserwowano wzrost stężenia BWO do 0,48 i 0,54 mg/L odpowiednio dla dawek 0,4 i 0,8 mg ClO_2 /L. Dodatkowo, stwierdzono, że stężenia BWO oznaczone w wodach po biofiltracji i dezynfekcji są wyższe niż dla zdezynfekowanej wody uzdatnionej, której nie poddano procesowi O_3 +BAFW (tzw. woda po I-szym stopniu uzdatniania) [H-1]. Wskazuje to jednoznacznie, że po procesie ozonowania część NMO nieulegająca adsorpcji/biodegradacji w złożu BAFW charakteryzuje się wysokim potencjałem tworzenia produktów biodegradowalnych w reakcji ze środkiem dezynfekcyjnym, co jest niezwykle niekorzystnym zjawiskiem z punktu widzenia stabilności biologicznej wody w sieci dystrybucyjnej [H-1]. Ozonowanie i biofiltracja poprzedzająca dezynfekcję również zwiększała potencjał tworzenia produktów ubocznych zaliczanych do PWO [H-1,H-7]. W przypadku produktów karbonylowych ilości powstających podczas dezynfekcji ClO_2 aldehydów były porównywalne z ich stężeniem oznaczanym w

zdezynfekowanej wodzie po I-szym stopniu uzdatniania [H-1]. Jednak w wodzie po BAFW powstawały znacznie wyższe ilości kwasów karboksylowych w porównaniu z wodą nieozonowaną, a ich sumaryczne stężenie wzrastało wraz ze wzrostem dawki ClO_2 (rys. 11) [H-1,H-7]. Analiza wpływu długości czasu kontaktu wody ze złożem BAFW na produktywność kwasów organicznych wykazała, że ilość tworzących się pod wpływem ClO_2 kwasów karboksylowych spada wraz z wydłużeniem czasu kontaktu woda/złoże [H-7]. W konsekwencji, przy optymalizacji warunków dla procesu O_3 +BAFW mającej na celu produkcję wody stabilnej biologicznie, producenci wody powinni brać pod uwagę nie tylko stężenie RWO uzdatnianej wody, ale również jej potencjał tworzenia BWO podczas dezynfekcji [H-7].



Rys. 11. Powstawanie kwasów: mrówkowego (a), szczawiowego (b) i octowego (c) i sumy kwasów (d) pod wpływem ClO_2 w wodzie przed i po ozonowaniu i biofiltracji. Czas kontaktu wody ze złożem BAFW = 15 min [H-7].

Ze względu na trudną i długotrwałą analitykę BWO i PWO utrudniającą stały monitoring tych parametrów w sieci dystrybucyjnej podjęto również próbę znalezienia wskaźnika umożliwiającego oszacowanie ilości BWO, obecnej w wodzie uzdatnionej po procesach utleniania i dezynfekcji, na podstawie ilości generowanych w procesie kwasów karboksylowych. W tym celu zestawiono produktywność kwasów organicznych w przeliczeniu na mg RWO z ilością BWO/RWO (rys. 12). Uzyskano krzywe o relatywnie wysokich współczynnikach korelacji wynoszących odpowiednio $R^2=0,88$ dla ClO_2 , $R^2=0,80$ dla O_3 i $R^2=0,94$ dla chloru.



Rys. 12. Korelacja BWO/RWO vs. Produktywność kwasów karboksylowych dla różnych utleniaczy, różnych dawek utleniaczy i różnych typów wód [H-8].

Wysoka korelacja uzyskana dla chloru i niskie nachylenie krzywej wskazuje, że pomimo tworzenia w procesie kwasów karboksylowych NMO po chlorowaniu ma niski potencjał tworzenia BWO, co związane jest z powstawaniem toksycznych produktów chloroorganicznych [H-8]. Relatywnie niski współczynnik korelacji dla ozonu związany jest z niejednorodną podatnością NMO z różnych źródeł na reakcję z tym utleniaczem. Najistotniejsze z punktu widzenia stabilności biologicznej wody rezultaty uzyskano dla ClO_2 . Wysoki współczynnik korelacji oraz wysokie nachylenie krzywej jednoznacznie wskazują, że powstające w procesie kwasy karboksylowe stanowią jedynie niewielką część BWO, natomiast większość produktów biodegradowalnych reakcji pozostaje niezidentyfikowana [H-8]. Na podstawie uzyskanych rezultatów po raz pierwszy w literaturze wykazano, że ilość kwasów karboksylowych wygenerowanych w reakcji NMO z Cl_2 , ClO_2 i O_3 może służyć jako wskaźnik przyrostu BWO, natomiast potencjał tworzenia kwasów karboksylowych w reakcji ze środkami dezynfekcyjnymi może być miarą potencjału wody do tworzenia BWO [H-8].

Zmiany w strukturze NMO w sieci dystrybucyjnej

Uzdatniona i zdezynfekowana woda pitna wprowadzana jest do systemu dystrybucyjnego, w którym przebywa od kilku godzin do kilku dni. W tym czasie dystrybuowana woda, zawierająca nieusuniętą w procesach technologicznych frakcję NMO oraz wygenerowany w procesie dezynfekcji BWO, pozostaje w kontakcie z przewodami wodociągowymi wykonanymi z różnego rodzaju materiałów. Obecność substancji pokarmowych w wodzie umożliwia rozwój biofilmu (mieszanka mikroorganizmów (bakterie, grzyby, glony), ich metabolitów oraz pozakomórkowych polimerów) na wewnętrznych ściankach przewodów [42]. Intensywność rozwoju biofilmów jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji biogennej i temperatury wody, a odwrotnie proporcjonalna do stężenia środków dezynfekcyjnych, prędkości przepływu wody i średnicy rurociągu [43]. Najkorzystniejsze warunki do powstawania biofilmów mają miejsce podczas stagnacji wody

w temp. $>15^{\circ}\text{C}$ [43], jednak ich wzrost możliwy jest nawet w temp. $>5^{\circ}\text{C}$ [44]. Biofilmy najintensywniej powstają na powierzchniach metalicznych (stal, żeliwo), natomiast słabiej rozwijają się na powierzchniach PVC [13,44]. Istotnym czynnikiem stymulującym rozwój biofilmów są produkty korozji elektrochemicznej metali, zwiększające chropowatość przewodów wodociągowych. Gruba i mocno pofałdowana warstwa osadów korozyjnych na przewodach żeliwnych (tzw. tuberkule korozyjne, rys. 13) [46,47] chroni mikroorganizmy przed działaniem środków dezynfekcyjnych, natomiast reakcje zachodzące w osadach korozyjnych mogą prowadzić do zaniku środka dezynfekcyjnego w warstwach przyściennych [47-49].

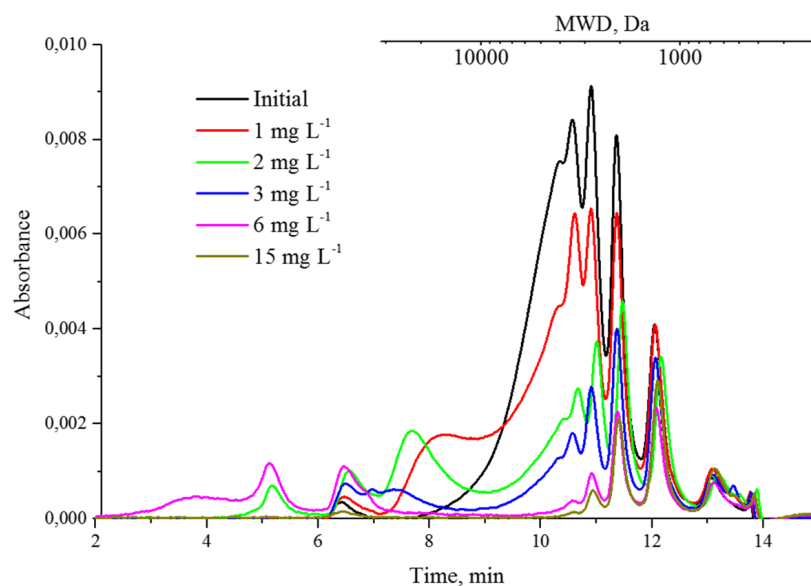


Rys. 13. Zdjęcie wnętrza skorodowanego przewodu żeliwnego [46].

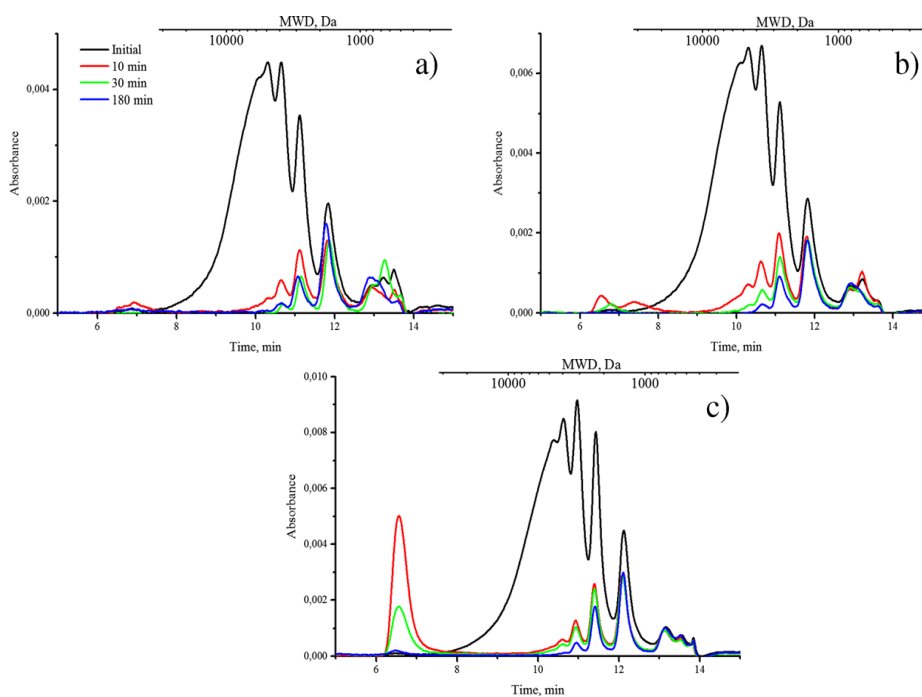
Dodatkowo, tuberkule korozyjne mogą kumulować substancje odżywcze dla specyficznych grup mikroorganizmów [47-49]. Podczas badań nad przebiegiem procesów korozyjnych w sieciach dystrybucyjnych (szczegółowy opis znajduje się w p. 5.1) po raz pierwszy przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych adsorpcję NMO na rzeczywistych osadach korozyjnych pobranych z pracującego wycinka. Wykonywano izotermy adsorpcji kwasów fulwowych (KF), a także badano kinetykę procesu [H-13]. Analizy monitorowano pod kątem zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych NMO techniką HP-SEC. W warunkach równowagowych zaobserwowano niemal całkowite usunięcie z roztworów frakcji KF o wysokich ciężarach cząsteczkowych (>1000 Da), podczas gdy frakcja niskociężarowa <1000 Da w zasadzie nie ulegała adsorpcji na osadach (rys. 14). Wskazuje to, że związki o wyższych ciężarach cząsteczkowych charakteryzują się największym powinowactwem do powierzchni osadów korozyjnych [H-13], co może być związane z silnym oddziaływaniem grup $-\text{COOH}$ w cząsteczkach NMO z hydroksytlenkami na powierzchni osadów korozyjnych [H-13,50]. W układzie zaobserwowano też produkty koagulacji jonami Fe^{3+} o masach znacznie wyższych niż analizowane KF [H-13]. W eksperymentach kinetycznych wykazano, że 60-70% KF ulega adsorpcji na osadach już pierwszych 10 minutach procesu (rys. 15).

Fizykochemiczny charakter wiązania KF z osadami korozyjnymi potwierdziły zarówno relatywnie szybki przebieg adsorpcji, jak również wartość zmiany swobodnej energii adsorpcji Gibbsa (<20 kJ/mol) [H-13]. Dodatkowo wykazano, że kinetykę sorpcji KF na osadach korozyjnych najlepiej opisuje model pseudo-drugorzędowy, co wskazuje iż w układzie czynnikiem ograniczającym jest sorpcja fizykochemiczna, natomiast w procesie

zewnątrzny transfer masy [H-13]. Uzyskane rezultaty wykazały po raz pierwszy, że NMO obecna w dystrybuowanej wodzie może ulegać adsorpcji, a nawet koagulacji i adsorpcji na osadach korozyjnych stając się źródłem węgla organicznego dla bakterii obecnych w sieci przesyłowej. Szczególnie łatwo adsorbowane są wielkocząsteczkowe frakcje NMO, co wskazuje, że również związki organiczne nie zaliczane do BWO mogą się stać przyczyną spadku stabilności biologicznej dystrybuowanej wody.

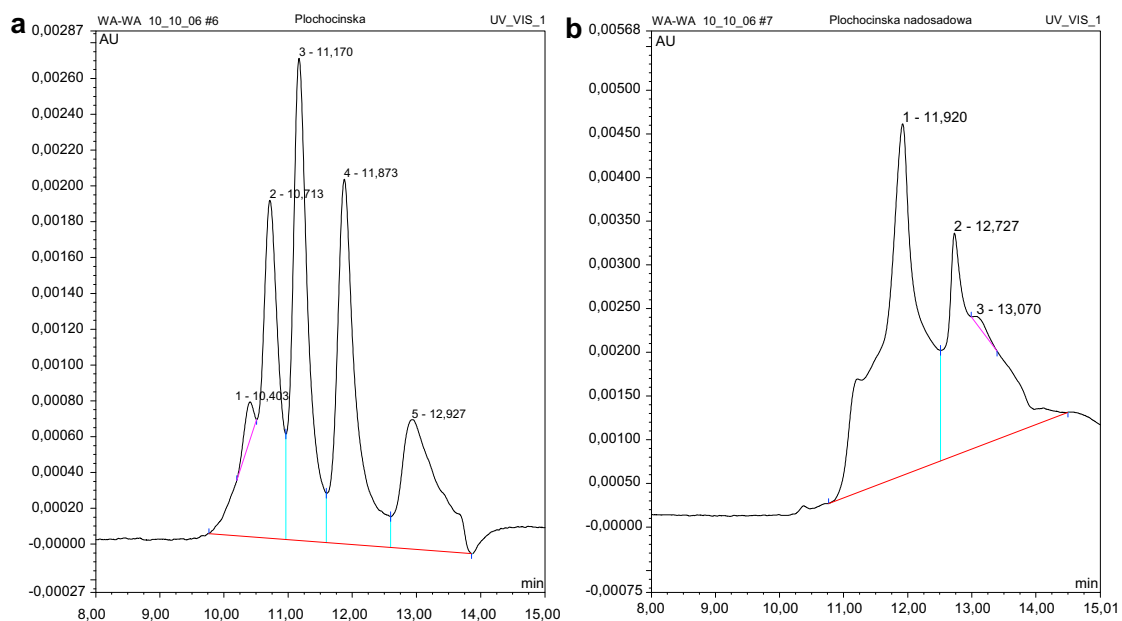


Rys. 14. Zmiany w rozkładzie mas cząsteczkowych KF podczas adsorpcji na osadach korozyjnych [H-13].



Rys. 15. Zmiany w rozkładzie mas cząsteczkowych KF w czasie (1 g osadów korozyjnych, 100 mL roztworu KF o stężeniu RWO: (a) 4 mg/L; (b) 6 mg/L; (c) 8 mg/L) [H-13].

Szczegółowa analiza produktów korozji pobieranych z rzeczywistych sieci wodociągowych wykazała, że pofałdowana struktura osadów korozyjnych tworzy zagłębienia w których zatrzymywana jest woda (tzw. woda stagnująca), a niektóre z tuberkuli pod twardą skorupką zbudowaną głównie ze związków żelaza(III) zawierają przestrzenie wypełnione roztworem wodnym (tzw. woda nadosadowa) [H-9,46]. Po raz pierwszy występowanie wód nadosadowych zaobserwował Baylis w 1926 r. [51], który stwierdził, że wypełniająca tuberkulę woda charakteryzuje się wyższą zawartością jonów Cl^- i SO_4^{2-} oraz niższym pH w porównaniu z wodą płynącą. Obecność wód nadosadowych w osadach korozyjnych i ich parametry postulowane przez Baylisa potwierdził jako jedyny Tuovinen i in. [52] dopiero w roku 1980. W badaniach dotyczących korozji, w których brałam udział, po raz pierwszy udało się przeprowadzić pobór i kompleksową analizę zarówno wód nadosadowych pobranych bezpośrednio z wnętrza tuberkuli, jak również wód stagnujących pomiędzy bruzdami [H-9,46]. Charakterystyka wód nadosadowych potwierdziła ich niskie pH (5,8-6,8), wysokie stężenia jonów chlorkowych (3220 mg/L) i siarczanowych (305 mg/L), wysokie stężenie jonów Fe^{3+} (3000 mg/L) oraz podwyższoną zawartość wapnia [H-9]. Jednak najistotniejszych informacji mających znaczenie dla stabilności biologicznej wody w sieci dostarczyła charakterystyka NMO obecnej w wodach nadosadowych. Wykazano, że stężenie RWO w wodach nadosadowych waha się w szerokich granicach (2-33,3 mg/L), jednak w przeważającej większości analizowanych wód było wyższe niż w wodzie płynącej [H-9]. Zażęnienie RWO w wodach nadosadowych wskazuje na zachodzącą w warunkach rzeczywistych silną adsorpcję komponentów NMO na osadach korozyjnych, i jednocześnie potwierdza rezultaty uzyskane w pracy [H-13] na substancjach modelowych.



Rys. 16. Przykładowy chromatogram HP-SEC naturalnej materii organicznej w (a) wodzie płynącej i (b) wodzie nadosadowej [H-9].

Na silną adsorpcję NMO na powierzchni tuberkul wskazuje również obniżone w stosunku do wody płynącej stężenie RWO w blisko połowie pobranych wód stagnujących [H-9]. Analizy rozkładu mas cząsteczkowych NMO w wodach nadosadowych wykazały jej silną modyfikację

w stosunku do NMO w wodzie dystrybuowanej (rys. 16), będącą najprawdopodobniej skutkiem degradacji mikrobiologicznej [H-9].

W wodach nadosadowych oznaczono również wysokie stężenia kwasów karboksylowych (mrówkowego, octowego i szczawiowego) będących produktem rozkładu mikrobiologicznego NMO [H-9]. Obecność kwasów karboksylowych w wodach nadosadowych sprzyja mikrobiologicznej redukcji lepidokrokitu do tzw. green rust'ów [53], których obecność w analizowanych osadach korozyjnych wykazano w pracy [46]. Ponadto, obecne w wodach nadosadowych kwasy karboksylowe mogą być źródłem PWO dla bakterii heterotroficznych [54]. Podsumowując, pomimo licznych doniesień literaturowych dotyczących obecności BWO w wodach dystrybuowanych nigdy wcześniej nie wykazano tak istotnych przemian w strukturze NMO zachodzących pod wpływem korozji. Po raz pierwszy wykazano też, że PWO może być generowane w osadach korozyjnych skąd może być powoli uwalniane do przesyłanej wody obniżając jest stabilność biologiczną [H-9]. Natomiast wody nadosadowe ze względu na swój skład mogą stanowić doskonałe środowisko do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucyjnej, powodując zarówno skażenie wody bakteriami, jak i intensyfikując korozję mikrobiologiczną przewodów przesyłowych [H-9].

Podsumowanie

Na podstawie rezultatów zaprezentowanych powyżej prac badawczych możliwe było określenie przyczyn decydujących o spadku stabilności biologicznej wody wodociągowej podczas jej dezynfekcji i dystrybucji. Wykazano, że na poziomie ciągu technologicznego źródłem substancji organicznych stanowiących pożywkę dla mikroorganizmów zasiedlających sieci wodociągowe mogą być stosowane na tzw. II-stopniu uzdatniania łączone procesy ozonowania i biofiltracji. Brak całkowitego usunięcia generowanego podczas ozonowania BWO oraz powstająca w rezultacie procesu O_3 +BAFW, podatna na reakcje ze środkami dezynfekcyjnymi materia organiczna może służyć jako źródło związków biodegradowalnych tworzących się w reakcji ze środkami dezynfekcyjnymi, szczególnie w reakcji z ClO_2 . Optymalizacja procesu mająca na celu ograniczenie ilości prekursorów BWO powinna zakładać dobór czasu biofiltracji na podstawie wysokości potencjału tworzenia BWO lub wprowadzenie technik zaawansowanego utleniania przed biofiltracją [H-1,H-5,H-7]. Kolejnym z czynników decydujących o spadku stabilności biologicznej wody w sieci dystrybucyjnej jest rodzaj stosowanego środka dezynfekcyjnego. Wykazano, że dwutlenek chloru, coraz powszechniej stosowany w stacjach wodociągowych, w sposób ciągły reaguje z NMO obecną w wodzie, aż do całkowitego zaniku. W wyniku reakcji utleniania ClO_2 następuje rozpad wielkocząsteczkowych struktur NMO zwiększający ich podatność na biodegradację, jak również powstają porównywalne z ozonowaniem ilości drobnocząsteczkowych produktów ubocznych procesu zaliczanych do PWO, czyli frakcji BWO bezpośrednio asymilowanej przez bakterie. To wskazuje, że dezynfekcja końcowa dwutlenkiem chloru może nie zapewnić stabilności biologicznej uzdatnionej wody, szczególnie gdy dawka dezynfektanta jest niska, a czas retencji wody w sieci wydłużony. Ostatnim z omówionych czynników mających wpływ na stabilność mikrobiologiczną wody wodociągowej są przemiany jakim wprowadzona wraz z wodą NMO ulega w przewodach dystrybucyjnych [H-1-H-4,H-6-H-8,H-10-H-12]. Rezultaty przeprowadzonych badań jednoznacznie wykazały, że obecna w przesyłanej wodzie materia organiczna ulega adsorpcji na ścianach skorodowanych przewodów, gdzie pod wpływem mikroorganizmów

zasiedlających produkty korozji ulega transformacji z utworzeniem niskocząsteczkowych kwasów organicznych zaliczanych do PWO. Oznacza to, że również związki organiczne nie zaliczane do BWO mogą się stać pożywką dla bakterii tworzących biofilmy. Generowane na osadach korozyjnych związki biodegradowalne mogą być uwalniane do wody pitnej obniżając w konsekwencji jej stabilność biologiczną [H-9,H-13].

Główne osiągnięcia przeprowadzonych prac badawczych:

- Wykazano, że pomimo stosunkowo dużej skuteczności połączonych procesów ozonowania-biofiltracji stosowane w technologii czasy kontaktu wody ze złożem zapewniają jedynie częściowe usunięcie zarówno RWO, jak i BWO z uzdatnianej wody. W konsekwencji w wodzie uzdatnionej wprowadzanej do sieci dystrybucyjnej obecne są zarówno reaktywne komponenty NMO, jak i tzw. wolny BWO, mogący stanowić przyczynę zachwiania biostabilności wody [H-1,H-7].
- Stwierdzono, że ozonowanie katalityczne może być alternatywną metodą generowania BWO przed wprowadzeniem wody na BAFW ze względu na niższe stężenia generowanych PWO i BWO, co powinno umożliwić efektywniejsze usuwanie tych grup związków na BAFW. Ograniczeniem procesu Al_2O_3/O_3 może być tworzenie wielkocząsteczkowych składników BWO, które ulegają biodegradacji w dłuższym czasie. Ich obecność może obniżać stabilność biologiczną wody, szczególnie w sytuacjach ograniczonego lub wstrzymanego przepływu wody, np. na tzw. końcówkach sieci [H-5].
- Po raz pierwszy wykazano, że reakcja NMO z ClO_2 zachodzi aż do całkowitego zaniku jednego z substratów, którym najczęściej okazuje się być środek dezynfekcyjny. W konsekwencji prowadzi to do zachwiania stabilności biologicznej wody ze względu na brak pozostałego środka dezynfekcyjnego [H-1,H-10].
- Po raz pierwszy udokumentowano wysoką podatność związków wchodzących w skład wodnej NMO na reakcję utleniania ClO_2 oraz wysoki potencjał tworzenia w reakcji związków zaliczanych do BWO [H-1–H-4,H-6–H-8,H-10–H-12].
- Po raz pierwszy wykazano, że dezynfekcja chemiczna dwutlenkiem chloru wód uzdatnionych, zawierających podatną na utlenianie ClO_2 materię organiczną, może prowadzić do obniżenia stabilności biologicznej wody w sieciach przesyłowych, szczególnie tych charakteryzujących się długim czasem retencji wody. Powstające w procesie dezynfekcji niezidentyfikowane związki organiczne wchodzące w skład BWO oraz znaczące ilości PWO mogą służyć jako substancje odżywcze dla mikroorganizmów zasiedlających przewody dystrybucyjne, powodując ich niekontrolowany rozwój [H-1–H-4,H-6–H-8,H-11–H-12].
- Stwierdzono, że po procesie ozonowania część NMO nieulegająca adsorpcji/biodegradacji w złożu BAFW charakteryzuje się wysokim potencjałem tworzenia produktów biodegradowalnych w reakcji ze środkami dezynfekcyjnym, co jest niezwykle niekorzystnym zjawiskiem z punktu widzenia stabilności biologicznej wody w sieci dystrybucyjnej [H-1,H-7].
- Wykazano, że optymalizacja warunków dla procesu O_3 +BAFW mająca na celu produkcję wody stabilnej biologicznie powinna być uzależniona od potencjału tworzenia BWO podczas dezynfekcji [H-7].

- Po raz pierwszy w literaturze wykazano, że ilość kwasów karboksylowych wygenerowanych w reakcji NMO z Cl₂, ClO₂ i O₃ może służyć jako wskaźnik przyrostu BWO, natomiast potencjał tworzenia kwasów karboksylowych w reakcji ze środkami dezynfekcyjnymi może być miarą potencjału wody do tworzenia BWO [H-8].
- Po raz pierwszy przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych adsorpcję NMO na rzeczywistych osadach korozyjnych pobranych z pracującego wycinka, w wyniku której wykazano że NMO obecna w dystrybuowanej wodzie może ulegać adsorpcji, a nawet koagulacji i adsorpcji na osadach korozyjnych stając się źródłem węgla organicznego dla bakterii obecnych w sieci przesyłowej. Szczególnie łatwo adsorbowane są wielkocząsteczkowe frakcje NMO, co wskazuje, że również związki organiczne nie zaliczane do BWO mogą się stać źródłem węgla dla mikroorganizmów, a w konsekwencji przyczynić się do spadku stabilności biologicznej dystrybuowanej wody [H-13].
- Po raz pierwszy udało się przeprowadzić pobór i kompleksową analizę zarówno wód nadosadowych pobranych bezpośrednio z wnętrza tuberkul korozyjnych, jak również wód stagnujących pomiędzy bruzdami [H-9]. Wykazano, że wody nadosadowe ze względu na swój skład mogą stanowić doskonałe środowisko do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucyjnej, powodując zarówno skażenie wody bakteriami, jak i intensyfikując korozję mikrobiologiczną przewodów przesyłowych [H-9].

Literatura

- [1]. van der Kooij, D., Biological stability: a multidimensional quality aspect of treated water. *Wat., Air, and Soil Poll.*, 123, 25-34, 2000.
- [2]. „UZDATNIANIE WODY. PROCESY FIZYCZNE, CHEMICZNE I BIOLOGICZNE”, Wydanie drugie, poszerzone. Praca zbiorowa pod redakcją Jacka Nawrockiego. Wydawnictwo PWN, Poznań 2010.
- [3]. Nawrocki, J. Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska*, 27(4), 3-12, 2005.
- [4]. Aieta, E.M, Berg, J.D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *JAWWA* 78(6), 62-72, 1986.
- [5]. “CONTROL OF DISINFECTION BY-PRODUCTS” – praca zbiorowa pod redakcją A. Nicolaou, H. Selcuk, L. Rizzo, Nova Science Publishers, Inc, 2007.
- [6]. Masschelein, W.J. Unit processes in drinking water treatment. New York: Marcel Dekker Inc.; 1992.
- [7]. Richardson, S.D., Thruston, Jr. A.D., Collette, T.W., Patterson, K.S., Lykins, Jr. B.V., Majetich, G., Zhang, Y. Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection by-products in drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 592–599, 1994.
- [8]. van der Kooij, D., van Liverloo, J.H.M., Schellart, J., Heimstra, P. Maintaining quality without a disinfectant residua. *JAWWA*, 91(1), 55-64, 1999.
- [9]. van der Kooij, D., Visser, A., Hijnen, W.A.M. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *JAWWA*, 74(10), 540-545, 1982.
- [10]. van der Kooij, D., Veenendaal, H., Scheffer, W.J.H. Biofilm formation and multiplication of Legionella in a model warm water system with pipes of copper, stainless steel and cross-linked polyethylene. *Wat. Res.*, 39(15), 2789-2798, 2005.
- [11]. van der Kooij, D., van Lieverloo, J.H.M., Gale, P., Stanfield, G. Distributing drinking water with a low of zero disinfectant residua, operational and biological aspect. UKWIR, London 2003.

- [12]. Smeets, P.W.M.H., Medema, G.J., van Dijk, J.C. Dutch secret: How to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands. *Drinking Wat. Eng. and Sci.*, 2, 1-14, 2009.
- [13]. LeChevalier, M.W. The case for maintaining a disinfectant residual. *JAWWA*, 91(1), 86–94, 1999.
- [14]. Haas, C.N. Benefits of using a disinfectant residual. *JAWWA*, 91(1), 65–69, 1999.
- [15]. Rittmann, B.E., Snoeyink, V.L. Achieving biologically stable drinking water. *JAWWA*, 76(10), 106-114, 1984.
- [16]. Chandy, J.P., Angles, M.L. Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Wat. Res.* 35(11), 2677-2682, 2001.
- [17]. Hallam, N.B., West, J.R., Forster, C.F., Simms, J. The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Wat. Res.* 35(17), 4063-4071, 2001.
- [18]. Zacheus, O.M., Iivanainen, E.K., Nissinen, T.K., Lehtola, M.J., Martikainen, P.J. Bacterial biofilm formation on polyvinyl chloride, polyethylene and stainless steel exposed to ozonated water. *Wat. Res.* 34(1), 63-70, 2000.
- [19]. Lund, V., Ormerod, K. The influence of disinfection processes on biofilm formation in water distribution systems. *Wat. Res.* 29(4), 1013-1021, 1995.
- [20]. Butterfield, P.W., Camper, A.K., Biederman, J.A., Bargmeyer, A.M. Minimizing biofilm in the presence of iron oxides and humic substances. *Wat. Res.* 36, 3898-3910, 2002.
- [21]. Servais, P., Laureat, P., Radon, G. Comparison of the bacterial dynamics in various French distribution system. *Journal of Water SRT Aqua*, 44(1), 10-17, 1995.
- [22]. Niquette, P., Servais, P., Savoie, R. Impact of pipe materials on densities of fixed bacterial biomass in a drinking water distribution system. *Wat. Res.* 34(6), 1952-1956, 2000.
- [23]. LeChevallier, W.M., William, S., Lee, R.G. Bacterial nutrients in drinking water. *Appl. Environ Microbiol.* 57(3), 857-862, 1991.
- [24]. Olejnik, A., Nawrocki, J. Czy woda wodociągowa musi być dezynfekowana chemicznie? *Ochr. Środ.*, 35(4), 3-8, 2013.
- [25]. Volk, Ch.J., LeChevallier, M.W. Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *JAWWA*, 94(6), 112-123, 2002.
- [26]. Ohkouchi, Y., Ly, B.T., Ishikawa, S., Kawano, Y., Itoh, S. Determination of an acceptable assimilable organic carbon (AOC) level for biological stability in water distribution systems with minimized chlorine residual. *Environ. Monitor. and Assess.*, 185(2), 1427–1436, 2013.
- [27]. Hammes, F., Berger, C., Köster, O., Egli, T. Assessing biological stability of drinking water without disinfectant residuals in a full-scale water supply system. *J. of Wat. Supp.: Res. and Technol. – AQUA*, 59(1), 31–40, 2010.
- [28]. Polanska, M., Huysman, K., van Keer, C. Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water. *Wat. Res.*, 39(11), 2259–2266, 2005.
- [29]. Sun, W., Liu, W., Cui, L., Liu, L. Impact of AOC and chlorine residual on regrowth of microbes in a model distribution system receiving UV-treated potable water. *J. of Wat. Supp.: Research and Technology – AQUA*, 61, (6), 372–380, 2005.
- [30]. Servais, P., Billen, G., Laurent, P., Levi, Y., Randon, G. Bacterial regrowth in distribution systems. *Proceedings AWWAWQTC Conference, Miami, FL, 7-10 November 1993.*
- [31]. Volk, C.J., Renner, C., Robert, C., Joret, J.C. Comparison of two techniques for measuring biodegradable dissolved organic carbon in water. *Environ. Technol.* 15, 545-556, 1994.
- [32]. Lou, J.C., Chen, B.H., Chang, T.W., Yang, H.W., Han, J.Y. Variation and removal efficiency of assimilable organic carbon (AOC) in an advanced water treatment system. *Environ. Monitor. and Assess.*, 178 (1–4), 73–83, 2011.

- [33]. Carlson K.H., Amy, G.L. BOM removal during biofiltration; JAWWA, 90(12), 42-52, 1998.
- [34]. Richardson, S.D., Simmons, J.E., Rice, G. Disinfection by-products: the next generation. *Environ. Sci. Technol*, 36, 199A–205A, 2002.
- [35]. Kasprzyk-Hordern, B., Dąbrowska, A., Świetlik, J., Nawrocki, J. Ozonation enhancement with non-polar bonded alumina phases. *Ozone Sci. and Eng.*, 26, 367-380, 2004.
- [36]. Minear, R. A. and Amy, G. L. *Disinfection By-Products in Water Treatment. The Chemistry of their Formation and Control*. 1996, Lewis Publishers, Boca Raton.
- [37]. Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Biłozor, S., Ilecki, W., Nawrocki, J. Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO_2 on granular activated carbon. *Wat. Res.*, 36(9), 2328-2336, 2002.
- [38]. Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Biłozor, S., Ilecki, W., Nawrocki, J. Effect of oxidation with chlorine dioxide on the adsorption of natural organic matter on granular activated carbon. *Polish J Environ. Stud.*, 11(4), 435–439, 2002.
- [39]. Dąbrowska, A., Świetlik, J., Nawrocki, J. Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection. *Wat. Res.*, 37(5), 1161–1169, 2003.
- [40]. Richardson, S.D. Drinking water disinfection by-products. W Meyers, R.A. (editor), *The encyclopedia of environmental analysis and remediation*. New York, Wiley, 1998, 1398-1421.
- [41]. Richardson, S.D. Chlorine dioxide and disinfection. *First European Symposium on Chlorine Dioxide and Disinfection*, Rome, 1996, 51-60.
- [42]. Beech, I.B. Corrosion of technical materials in the presence of biofilms – current understanding and state of art methods study. *Mat. Konf. "Rozkład i korozja materiałów technicznych"*, Politechnika Łódzka, Łódź 2001, 76-81.
- [43]. Schmidt, W. Biofilmbildung an modifizierten SiO_2 . *Vom Wasser*, B, 98, 177-192, 2002.
- [44]. LeChevallier, M.W. Coliform regrowth in drinking water. *JAWWA*, 11, 74-85, 1990.
- [45]. Norton, C.D., LeChevallier, M.W. A pilot study of bacteriological population changes through potable water treatment and distribution. *Appl. And Environ. Microbiol.*, 1, 268-276, 2000.
- [46]. Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Piszora, P., Nawrocki, J. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Wat. Res.*, 46(1), 1-10, 2012.
- [47]. Nawrocki, J., Świetlik, J. Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 4, 27–40, 2011.
- [48]. Świdarska-Bróż, M., Wolska, M. Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska*, 28(4), 29-34, 2006.
- [49]. Sancy, M., Goubeyre, Y., Sutter, E.M.M., Tribollet, B. Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry. *Corr. Sci.*, 52, 1222-1227, 2010.
- [50]. Camper, A. K. Involvement of humic substances in regrowth. *Int. J of Food Microb.*, 92(3), 355–364, 2004.
- [51]. Baylis, J.R. Prevention of corrosion and "red water". *JAWWA*, 15, 598–633, 1926.
- [52]. Tuovinen, O.H., Button, K.S., Vuorinen, A., Carlson, L., Mair, D.M., Yut, L.A. Bacterial, chemical, and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines. *JAWWA*, 72(11), 626–635, 1980.
- [53]. Genin, J.-M.R., Refeit, Ph., Abdelmoula, M. Green rusts and their relationship to iron corrosion: a key role in microbially influenced corrosion. *Hyperfine Interact.*, 139/140, 119-131, 2002.
- [54]. Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Gehin, A., Block, J.-C., Genin, J.-M.R. Iron (II, III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction. *Environ. Sci. Technol.* 36, 16-20, 2002.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

5.1. Korozja w sieciach dystrybucyjnych

Kolejnym obszarem moich zainteresowań są zjawiska przebiegające na osadach korozyjnych spotykanych w sieciach dystrybucyjnych wód wodociągowych. Badania prowadziłam we współpracy z dwoma wielkimi przedsiębiorstwami zaopatrującymi w wodę łącznie ponad 2,2 miliona mieszkańców Warszawy i Poznania, z sześciu różnych zakładów uzdatniania. Jakość wód z poszczególnych zakładów różni się między sobą ze względu na różne źródła ujmowania wody i inny sposób jej uzdatniania, co stworzyło unikalne możliwości obserwacji wpływu wielu parametrów wody na procesy korozyjne. W ramach badań wykonano szereg eksperymentów umożliwiających szczegółową analizę przebiegu procesów korozyjnych, obejmującą wpływ zmian parametrów jakościowych wody na szybkość i intensywność korozji, ocenę wpływu prędkości przepływu wody na jakość wód stojących i stagnujących oraz ocenę wpływu oddziaływania istniejących produktów korozji na jakość wody przesyłanej konsumentom. Badania prowadzono zarówno na wycinkach rzeczywistych sieci dystrybucyjnych, jak również w specjalnie zaprojektowanym modelu przepływowym [1-4,6].

Ponadto, prace badawcze obejmowały pobór z pracujących sieci dystrybucyjnych wycinków przewodów żeliwnych w celu dokonania pełnej charakterystyki porównawczej znajdujących się w nich produktów korozji, zarówno pod kątem składu pierwiastkowego, jak i składu fazowego. Analizowano zarówno osady korozyjne, jak i wody stagnujące występujące wewnątrz bruzd korozyjnych lub pomiędzy nimi. Analizy dyfraktometryczne składu fazowego osadów korozyjnych, wykonane na mokro, krótko po pobraniu wycinków po raz pierwszy wykazały obecność w osadach trzech typów tzw. green rust'ów: (GR-(CO₃²⁻), GR-(SO₄²⁻), GR-(Cl⁻)), struktur niezwykle nietrwałych, ulegających utlenieniu do getytu podczas suszenia próbki [4]. W osadach zidentyfikowano również magnetyt, getyt, syderyt, lepidokrokit i w niektórych przypadkach kalcyt. Najciekawszym z rezultatów było zidentyfikowanie w większości osadów GR-(Cl⁻), uznawanych za najmniej stabilną formę GR [4]. Podobny skład wygenerowanych osadów korozyjnych stwierdzono również w układzie modelowym [1,2]. Analizowano również wody nadosadowe i stagnujące. Poznanie składu chemicznego wód nadosadowych umożliwiło wyjaśnienie wpływu okresów stagnacji wody na drastyczny spadek jej jakości [6,3]. Bardzo istotnych informacji z punktu widzenia praktyki wodociągowej dostarczyła też analiza przemian NMO w obecności produktów korozji [1,7] oraz w wodach nadosadowych [6]. Powstawanie w procesie znaczących ilości BWO, reprezentowanego przez kwasy karboksylowe, prowadzi do niekontrolowanego rozwoju mikroorganizmów, a w konsekwencji do skażenia mikrobiologicznego sieci dystrybucyjnych, szczególnie w sytuacji zaniku pozostałego środka dezynfekcyjnego [6].

W warunkach rzeczywistych i modelowych badano również mechanizmy i skutki oddziaływań środków dezynfekcyjnych (Cl₂ i ClO₂) z osadami korozyjnymi, szybkość zaniku środków dezynfekcyjnych w obecności osadów korozyjnych, a także analizowano mechanizmy i konsekwencje reakcji preparatów fosforanowych i polifosforanowych z osadami korozyjnymi. Wykonano też badania mikrobiologiczne osadów korozyjnych, które wykazały obecność licznych bakterii. Wśród nich zidentyfikowano bakterie desulfatacyjne *Desulfovibrio* [4], bakterie z rodzaju maczugowców (*Corynebacterium*), sinice nitkowate z rodziny *Oscillatoriaceae* oraz bakterie *Galionella* ze spiralnymi wypustkami, na których odkładał się koloidowy wodorotlenek żelaza.

Badania dotyczące zjawiska korozji wykonałam w ramach realizacji dwóch grantów badawczych, trzech projektów badawczych wykonanych na zlecenie przemysłu oraz badań własnych. Studia literaturowe tematu zaprezentowane zostały w pracy przeglądowej [5], natomiast uzyskane wyniki opublikowano w cyklu 6 publikacji w czasopiśmie z lisy filadelfijskiej, a także zaprezentowano na dwóch konferencjach krajowych.

- [1]. J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, T. Laskowski, J. Nawrocki: Badania modelowe migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody na skutek korozji przewodów wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 3, 71–76, 2011.
- [2]. T. Laskowski, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, P. Piszora, M. Sroka, A. Olejnik, J. Nawrocki: Cast iron filings based model for dynamic investigation of corrosion and its compatibility with the real water distribution network. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8139-8151, 2016.
- [3]. T. Laskowski, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, M. Sroka, A. Olejnik, J. Nawrocki: Zmiana składu wody przeznaczonej do spożycia po jej stagnacji w sieci w warunkach modelowych i rzeczywistych. *Ochrona Środowiska*, 35 (3), 59–62, 2013.
- [4]. J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, P. Piszora, J. Nawrocki: Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research*, 46(1), 1-10, 2012.
- [5]. J. Nawrocki, J. Świetlik: Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 4, 27–40, 2011.
- [6]. [H-9] J. Nawrocki, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, A. Olejnik, M. Sroka: „Corrosion in a distribution system. Steady water and its composition”. *Water Research*, 44(6), 1863-1872, 2010.
- [7]. [H-13] J. Świetlik, T. Laskowski, I. Kozyatnyk: Adsorption of natural organic matter on the products of water-pipe corrosion. *Water Air and Soil Pollution* 226(7), 1-9, 2015.

Ilość cytowań:

WoS=76

Scopus=85

5.2. Ozonowanie katalityczne

W ramach pracy naukowej brałam również udział w badaniach nad optymalizacją procesu ozonowania organicznych domieszek wody poprzez zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania (ZPU). ZPU umożliwiają zwiększenia efektywności mineralizacji substancji organicznych rozpuszczonych w wodzie poprzez zwiększenie trwałości i stabilności ozonu w wodzie. Badania obejmowały zastosowanie niepolarnych związków fluoroorganicznych (tzw. faz niepolarnych) w procesie ozonowania zanieczyszczeń organicznych wody, zarówno pochodzenia naturalnego (NMO i kwasy huminowe (KH)) [3,4], jak i mikrozanieczyszczeń antropogennych [2]. Procesy prowadzono w dwóch różnych systemach. Pierwszy, homogeniczny system dwufazowy wykorzystywał niepolarne, ciekłe węglowodory perfluorowane (WP). Efektywność degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych wody w układzie dwufazowym porównywano z konwencjonalnym ozonowaniem. Wykazano, że zastosowanie WP zwiększa stabilność i rozpuszczalność ozonu. Ilość zużytego w reakcjach utleniania ozonu była znacznie niższa w układzie dwufazowym niż podczas tradycyjnego ozonowania, co ma wpływ na ekonomikę procesu. Zastosowanie WP zwiększyło efektywność degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych nawet o 40% w porównaniu z ozonowaniem konwencjonalnym [2]. Wykazano, że w układzie może zachodzić zarówno bezpośrednia reakcja mikrozanieczyszczeń organicznych z ozonem zmagazynowanym w WP lub na granicy faz WP/woda, jak również utlenianie może przebiegać na drodze reakcji z rodnikami hydroksylowymi powstającymi podczas rozkładu

ozonu stopniowo uwalnianego do wody z fazy perfluorowanej. W konsekwencji ozonowanie dwufazowe w układzie ciecz-ciecz może przebiegać zarówno na drodze reakcji z cząsteczkowym ozonem, jak i na drodze wolnorodnikowej (ZPU). Najważniejszymi własnościami decydującymi o efektywności procesu są własności fizyko-chemiczne i współczynnik podziału K_D związku poddawanego ozonowaniu [2].

Drugi, heterogeniczny układ dwufazowy (ciecz – ciało stałe) zakładał immobilizację perfluorowanych węglowodorów na tlenku glinu. Synteza testowanego katalizatora PFOA polegała na reakcji tlenku glinu z kwasem perfluoroheptanokarboksylovym. W wyniku reakcji na powierzchni tlenku glinu zostaje utworzona monomolekularna warstwa perfluorowanych łańcuchów zdolnych do rozpuszczania ozonu oraz adsorpcji związków organicznych z roztworu, a tym samym do podwyższenia efektywności ozonowania przez wydłużenie czasu życia oraz podwyższenie stabilności ozonu w wodzie. Ze względu na właściwości nośnika (tlenku glinu) dla PFOA zaobserwowano wysoką pojemność sorpcyjną zarówno w odniesieniu do NMO [3], jak i kwasów huminowych [4], a także wobec antropogennych organicznych mikrozanieczyszczeń wody. Ozonowanie KH i NMO w obecności PFOA jako katalizatora charakteryzowało się znacznie wyższą efektywnością usuwania związków organicznych w porównaniu z ozonowaniem klasycznym, nawet po całkowitym wysyceniu pojemności sorpcyjnej PFOA o odpowiednio 96,6% [4] i 68-75% [3] redukcji RWO. Analiza rozkładu mas cząsteczkowych metodą SEC wykazała pełną mineralizację frakcji o masach <1120 Da. Jednak w wyniku ozonowania w układzie dwufazowym powstawały znacznie większe ilości drobnocząsteczkowych, biodegradowalnych produktów ubocznych degradacji NMO i KH w porównaniu z ozonowaniem klasycznym. W przypadku NMO notowano wzrost sumarycznego stężenia aldehydów o 150-250% w porównaniu z ozonowaniem klasycznym [3], natomiast dla KH wzrost stężenia produktów karbonylowych wynosił średnio 30% [4].

Równolegle prowadzono badania nad przebiegiem ozonowania naturalnych związków organicznych w heterogenicznym układzie dwufazowym ciecz - ciało stałe w obecności niemodyfikowanego tlenku glinu jako katalizatora. W układzie tym stwierdzono znaczny wzrost efektywności usuwania KH i NMO w porównaniu z ozonowaniem klasycznym. Wykazano, że aktywność katalityczna Al_2O_3 wobec KH i NMO wiąże się z jego zdolnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonogennych związków organicznych, co daje w rezultacie wzrost hydrofobowości powierzchni katalizatora. Zaadsorbowana warstwa organiczna jest znacznie mniej polarna niż otaczająca ją woda, co zwiększa powinowactwo ozonu. W rezultacie obserwowane jest lokalne zwiększenie stężenia ozonu w warstwie organicznej, a tym samym zwiększenie efektywności procesu ozonowania [1,4].

W przypadku KH zastosowanie Al_2O_3 jako katalizatora skutkowało usunięciem 63% RWO [4]. Analiza rozkładu mas cząsteczkowych metodą SEC wykazała aglomerację cząsteczek KH po procesie Al_2O_3/O_3 z utworzeniem cząsteczek o masach wyższych niż obecne w roztworze przed ozonowaniem. W procesie notowano jedynie niewielki wzrost stężenia produktów ubocznych w porównaniu z ozonowaniem [4]. Z kolei podczas ozonowania katalitycznego NMO na chromatogramach SEC obserwowano istotny spadek absorbancji, mineralizację frakcji o najwyższych ciężarach cząsteczkowych 2000-600 Da oraz znacznie wyższą efektywność usuwania frakcji 600-300 Da w porównaniu z ozonowaniem [1]. W toku badań wykazano, że zastosowanie Al_2O_3 dwukrotnie zwiększa efektywność usuwania NMO w porównaniu z ozonem, a sam tlenek glinu wykazuje długotrwałą aktywność katalityczną. Po wysyceniu pojemności sorpcyjnej na powierzchni katalizatora w układzie ustala się równowaga dynamiczna ciągłej adsorpcji i utleniania NMO na granicy ciało stałe-ciecz. Poza

tym wykazano, że ozonowanie katalityczne w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ generuje mniejsze ilości produktów ubocznych i BRWO w porównaniu z ozonowaniem [1].

Badania dotyczące ozonowania katalitycznego wykonałam w ramach realizacji jednego grantu badawczego i badań własnych. Uzyskane rezultaty opublikowano w 4 publikacjach w czasopiśmie z lisy filadelfijskiej.

- [1]. [H-5] B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczek-Stanisławiak, J. Świetlik, J. Nawrocki: „Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 345-358, 2005.
- [2]. K. Gromadzka, J. Świetlik: “Organic micropollutants degradation in ozone-loaded system with perfluorinated solvent”. *Water Research*, 41(12), 2572-2580, 2007.
- [3]. B. Kasprzyk-Hordern, A. Dąbrowska, J. Świetlik and J. Nawrocki: „The application of perfluorinated bonded alumina phase for organic matter catalytic ozonation”. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3, 41-50, 2004.
- [4]. B. Kasprzyk-Hordern, A. Dąbrowska, J. Świetlik and J. Nawrocki: „Ozonation enhancement with non-polar bonded alumina phases”. *Ozone Science and Engineering*, 26, 367-380, 2004.

Ilość cytowań:

WoS=109

Scopus=123

5.3. Mikotoksyny

W ramach współpracy międzyuczelnianej z Uniwersytetem Przyrodniczym w Poznaniu biorę udział w badaniach dotyczących migracji i przemian mikotoksyn zbożowych w środowisku wodnym. Związkiem reprezentatywnym dla tej grupy toksyn jest zearalenon (ZEA) o własnościach estrogennych wytwarzany przez grzyby *Fusarium graminearum*, *Fusarium crookwellense* i *Fusarium culmorum*, na zbożach, głównie życie i kukurydzy [1,2]. Ze względu na swoją strukturę chemiczną zearalenon zaliczany jest do grupy niesteroidowych dysruptorów endokrynych naśladujących naturalne estrogeny, przy czym przyjmuje się, że jego oddziaływanie na organizmy żywe jest kilkakrotnie silniejsze niż naturalnych hormonów [1,2]. Odporność mikotoksyn na obróbkę termiczną praktycznie uniemożliwia rozkład tych związków w procesach przygotowywania żywności i pasz [1]. Do środowiska wodnego mikotoksyny przedostają się w procesie hodowli zbóż na skutek sptywów z pól uprawnych i obszarów hodowlano-rolniczych. Celem prowadzonych badań było opracowanie metody analitycznej oraz monitoring obecności zearalenonu w środowisku wodnym [1], analiza ścieżek migracji tego związku na obszarach rolniczych [3] oraz ocena stopnia usunięcia ZEA w procesie uzdatniania ścieków [4]. Wykazano, że do wyodrębniania mikotoksyn z matrycy wodnej można stosować kolumnienki immunoafinitywne, przy czym odzysk substancji ulega obniżeniu w okresach, gdy w wodach naturalnych przeważa NMO charakteryzująca się niskimi masami cząsteczkowymi i zawierająca komponenty wykazujące powinowactwo do wypełnienia [1]. Obecność ZEA stwierdzono w różnych typach wód i wykazano sezonowe wahania stężenia tego związku. W okresie jesienno-zimowym ZEA występował w wodach powierzchniowych, podziemnych, rowach melioracyjnych oraz w ściekach surowych i uzdatnionych, podczas gdy w okresie wiosenno-letnim jego obecność notowano jedynie w wodach powierzchniowych i ściekach surowych [1,2,4]. Wzrost stężenia ZEA w wodach w okresie jesienno-zimowym jest związany z intensywnymi opadami i sptywami z pól uprawnych w okresie jesieni i spadkiem aktywności mikroorganizmów glebowych zimą [1,3,4]. Ze względu na trudną i kosztowną analitykę mikotoksyn, uniemożliwiającą rutynowe analizy obecności tych związków w mniejszych laboratoriach,

kolejnym celem badań stało się znalezienie korelacji pomiędzy stężeniem ZEA a stężeniem RWO. W tym celu rozpoczęto kilkuletnie badania mające na celu wykonanie pełnej charakterystyki NMO wraz z oceną stężenia RWO i ZEA. Wstępne badania wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia ZEA maleje stężenie RWO [2]. Na chwilę obecną badania są kontynuowane.

Badania dotyczące mikotoksyn wykonałam w ramach realizacji grantu międzyuczelnianego (UAM – UP) oraz badań własnych. Uzyskane wyniki opublikowano w 4 publikacjach w czasopismach z listy filadelfijskiej, a także zaprezentowano w formie posterów na dwóch konferencjach zagranicznych.

- [1]. K. Gromadzka, A. Waśkiewicz, P. Goliński, J. Świetlik: „Occurrence of estrogenic mycotoxin - zearalenone in aqueous environmental samples”. *Water Research*, 43, 1051-1059, 2009.
- [2]. K. Gromadzka, A. Waśkiewicz, P. Goliński, J. Świetlik, J. Bocianowski: Dissolved organic carbon as an indicator of the presence of zearalenone in the aquatic environment. *World Mycotoxin Journal*, 5, 357-364, 2012.
- [3]. K. Gromadzka, A. Waśkiewicz, J. Świetlik, J. Bocianowski, P. Goliński: The role of wastewater treatment in reducing pollution of surface waters with zearalenone *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 66, 159-164, 2015.
- [4]. K. Gromadzka, A. Waśkiewicz, J. Świetlik, J. Bocianowski, P. Goliński: Possible way of zearalenone migration in the agricultural environment. *Plant, Soil and Environment* 61(8), 358-363, 2015.

Ilość cytowań:

WoS=51

Scopus=50

5.4. Optymalizacja procesów technologicznych

Poza powyżej opisanymi zagadnieniami badawczymi w obszarze moich zainteresowań znajdują się zagadnienia związane z: charakterystyką i zróżnicowaniem NMO w wodach uzdatnianych w różnych obszarach Polski i Europy, optymalizacją procesów technologicznych umożliwiającą produkcję wody pitnej o jakości zgodnej z obowiązującymi normami, minimalizacją potencjału tworzenia produktów ubocznych dezynfekcji wody pitnej, jak również z utrzymaniem wysokiej jakości wody podczas jej dystrybucji. W ramach badań przeprowadzonych w wymienionych obszarach współpracuję zarówno z krajowymi, jak i zagranicznymi przedsiębiorstwami wodociągowymi i jednostkami naukowymi. Wyniki prac badawczych publikowane są w czasopismach z listy filadelfijskiej, wydawnictwach książkowych, materiałach konferencyjnych oraz opracowaniach dla przemysłu. Ponadto, prezentowane były na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Pełna lista publikacji, opracowań dla przemysłu, komunikatów, konferencji wraz z opisem współpracy z ośrodkami zagranicznymi i moim dorobkiem dydaktyczno-organizacyjnym przedstawiona została w **Załączniku nr 4** (Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki).

