

Jan Dojlido, Edward Zbieć

## Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach warszawskich wodociągów

Warszawa oraz przyległe miasta województwa stołecznego zasilane są w wodę pitną z trzech wodociągów: Centralnego, Praskiego oraz Północnego. W niektórych dzielnicach wodociągi te połączone są w jedną sieć, tworząc wspólny Wodociąg Układu Centralnego Warszawy. Woda dla Wodociągu Centralnego oraz Wodociągu Praskiego jest ujmowana z Wisły, natomiast dla Wodociągu Północnego – z Jeziora Zegrzyńskiego, które z kolei zasilane jest wodami Bugu i Narwi [1].

W okresie powojennym nastąpiło wyraźne pogorszenie jakości wody wiślanej w przekroju Warszawy [2,3]. Największy wzrost dotyczył wskaźników zanieczyszczenia wody związkami organicznymi. Podobnie pogorszyła się znacznie jakość wód Bugu i Narwi, przy czym wody Bugu wykazują znacznie większy stopień zanieczyszczenia niż wody Narwi. W Jeziorze Zegrzyńskim (w rejonie ujęcia Wodociągu Północnego) następuje wyrównanie jakości wód obu rzek oraz wyraźne sklarowanie wody, wyróżniające się zmniejszeniem zawartości zawiesin oraz mętności wody.

Drugim czynnikiem wpływającym na jakość wody pitnej jest sam proces uzdatniania wody. W procesie uzdatniania następuje co prawda znaczne oczyszczenie wody, lecz na skutek stosowania do dezynfekcji gazowego chloru następuje jej wtórne zanieczyszczenie przez nowo powstałe, często niebezpieczne, związki chloroorganiczne [4–6].

W niniejszej pracy podjęto próbę identyfikacji substancji organicznych w wodach zasilających warszawskie wodociągi, a więc w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego, a także w warszawskiej wodzie wodociągowej. W tym celu w badanych wodach oznaczono: pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenylole oraz fenole, a także związki powstające głównie w procesie uzdatniania wody: chlorowane pochodne benzenu, lotne chlorowane węglowodory oraz chlorowane fenole. Sporadycznie badano również obecność innych związków organicznych w wodach (WWA).

Badania analityczne wykonano stosując następującą aparaturę: chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard (5890 II), kolumny kapilarnie 50 m × 0,32 mm × 0,17 μm (głównie HP-5) oraz detektory: wychwyty elektronów ECD i płomieniowo-jonizacyjny FID. Jako gaz nośny stosowano azot o bardzo dużej czystości. W celu wykrycia i identyfikacji związków organicznych stosowano także chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem masowym ITD firmy Finnigan Mat.

Zaprezentowane poniżej wyniki badań uzyskano w 1992 r., natomiast prace w tym kierunku są kontynuowane.

### Metody analityczne

#### Pestycydy i polichlorowane bifenylole

Oznaczano następujące związki: γ-HCH (lindan), DDT i jego metabolity, DMDT (metoksychlor), PCB (polichlorowane bifenylole). Związki te ekstrahowano n-heksanem; ekstrakt po zatężeniu wstrzykiwano do chromatografu gazowego z kolumną kapilarną i detektorem ECD; wykrywalność metody: 0,0002+0,0006 μg/dm<sup>3</sup>.

#### Chlorowe pochodne benzenu

Oznaczane związki: 1,2-dichlorobenzen, 1,4-dichlorobenzen, chlorobenzen, 1,2,3-trichlorobenzen, heksachlorobenzen. Ekstrakcję prowadzono n-heksanem. Do oznaczania stosowano chromatograf gazowy z kolumną i detektorem ECD; wykrywalność metody: 0,0002+0,0020 μg/dm<sup>3</sup>.

#### Lotne chlorowane węglowodory

Oznaczane związki: tetrachlorek węgla, trichloroetylen, 1,1,2,2-tetrachloroetan, tetrachloroetylen. Ekstrakcja n-pentanem; chromatograf gazowy z kolumną kapilarną i detektorem ECD; wykrywalność metody 0,0002+0,0020 μg/dm<sup>3</sup>.

#### Fenole

Oznaczane związki: 2,4-dimetylofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metylo-4,6-dinitrofenol, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol, fenol. Ekstrakcja eterem etylowym; chromatograf gazowy z kolumną kapilarną i detektorem FID; wykrywalność metody: 0,01+0,001 μg/dm<sup>3</sup>.

#### Chlorowane fenole

Oznaczane związki: 4-chloro-3-metylofenol, 2-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol, pentachlorofenol. Ekstrakcja eterem etylowym; chromatograf gazowy z detektorem ECD; wykrywalność metody: 0,01+0,001 μg/dm<sup>3</sup>.

#### Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Badania zawartości WWA prowadzono metodą GC-MS. W pierwszych seriach badań próbki ekstrahowano chlorkiem me-

tylenu, suszono na siarczanie sodu i zatężano. W następnych seriach próbki ekstrahowano na kolumnie z fazą stałą i zatężano w strumieniu azotu. Zastosowano chromatograf gazowy z kolumną kapilarną, a jako detektor stosowano spektrometr masowy ITD firmy Finnigan Mat. Identyfikację substancji prowadzono opierając się na wzorcach lub katalogu widm masowych.

## Wyniki pomiarów

Wyniki oznaczeń poszczególnych substancji w wodzie surowej i uzdatnionej zawierają tabele 1 i 2.

### Pestycydy i polichlorowane bifenyle

Stężenia insektycydów z grupy pestycydów chloroorganicznych ( $\gamma$ -HCH, DDT i DMDT) w wodzie surowej były znaczne. W przypadku DDT i jego metabolitów stężenia maksymalne w wodzie surowej przekraczały dopuszczalną normę. Stężenia maksymalne DMDT, występujące w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego, również przekraczały dopuszczalne wartości.

W procesie oczyszczania wody stężenia związków chloroorganicznych ulegały znacznemu obniżeniu. Stężenia maksymalne i średnie były niższe od wartości dopuszczalnych dla wody do picia. Należy zwrócić uwagę na ogromną rozbieżność w wartościach dopuszczalnych stężeń w wodach powierzchniowych i w wodzie do picia, w której dopuszcza się znacznie większe wartości stężeń badanych substancji.

### Chlorowe pochodne benzenu

Stężenia chlorowanych benzenów wzrastają w procesie uzdatniania, przy czym w wodzie do picia ich stężenia były znacznie niższe niż wartość dopuszczalna, i to zarówno w wodzie uzdatnianej w Wodociągu Północnym jak i w Wodociągu Centralnym.

Ponadto stężenia chlorowanych benzenów w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym były niższe niż w wodzie Wodociągu Centralnego.

### Lotne chlorowane węglowodory

Stężenia lotnych chlorowanych węglowodorów w wodzie surowej i w wodzie do picia są znacznie niższe niż wartości dopuszczalne dla wody pitnej. W procesie uzdatniania następuje wielokrotny wzrost stężeń węglowodorów chlorowanych, przy czym woda uzdatniona w Wodociągu Centralnym zawiera zdecydowanie więcej lotnych chlorowanych węglowodorów niż woda z Wodociągu Północnego.

### Fenole i ich pochodne

Pochodne nitro- i metylo-, występujące w znacznych stężeniach w wodzie surowej, były obecne w wodzie do picia w ilościach poniżej oznaczalności metody. Można to wytłumaczyć ich częściowym usunięciem w procesie uzdatniania, a także częściowym przejściem w pochodne chlorowe.

Pochodne chlorowe fenoli nie występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego, natomiast powstawały w procesie uzdatniania wody. Zawartość związków fenolowych była wyższa w wodzie Wisły i jednocześnie wyższa w wodzie pitnej z Wodociągu Centralnego.

### Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Zaobserwowano duże stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (np. benzo(a)pirenu) w wodzie Wisły, zarówno surowej jak i uzdatnionej. Wyraźnie stwierdzono, że woda Wisły była bardziej zanieczyszczona związkami organicznymi niż woda Jeziora Zegrzyńskiego (tab.2).

Tabela 1. Zawartość wybranych mikrozanieczyszczeń w wodzie surowej i uzdatnionej ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Oznaczana substancja	Woda surowa					Woda uzdatniona				
	Wartość dopuszcz.	Wodociąg Centralny		Wodociąg Północny		Wartość dopuszcz.	Wodociąg Centralny		Wodociąg Północny	
		maks.	śr.	maks.	śr.		maks.	śr.	maks.	śr.
$\gamma$ - HCH	0,05	0,015	0,008	0,019	0,006	5	0,004	0,002	0,003	0,001
DDT i metabolity	0,05	0,068	0,033	0,052	0,014	1	0,027	0,015	0,019	0,014
DMDT	0,05	0,212	0,037	0,257	0,005	30	0,002	0,001	0,003	0,001
PCB	—	0,120	0,006	0,017	0,008	5 (EPA)	0,008	0,004	0,013	0,005
Chlorobenzen	—	0,068	0,051	0,055	0,032	5	0,259	0,162	0,285	0,194
1,2-dichlorobenzen	—	0,283	0,050	0,028	0,006	5	0,604	0,242	0,128	0,045
1,4-dichlorobenzen	—	0,007	0,005	0,005	0,003	5	0,741	0,327	0,116	0,038
1,2,3-trichlorobenzen	—	0,002	0,001	0,003	0,001	5	0,073	0,029	0,017	0,009
Heksachlorobenzen	—	nw.	nw.	nw.	nw.	0,015	nw.	nw.	nw.	nw.
Tetrachlorek węgla	—	0,009	0,003	0,014	0,003	5	0,091	0,027	0,022	0,011
Trichloroetylen	—	0,332	0,057	0,042	0,006	30	2,451	0,176	0,069	0,032
Tetrachloroetylen	—	0,006	0,003	0,010	0,003	10	0,037	0,010	0,030	0,007
1,1,2,2-tetrachloroetan	—	0,006	0,002	nw.	nw.	—	0,679	0,215	0,012	0,004
Fenol	5	0,255	0,202	0,254	0,231	—	nw.	nw.	nw.	nw.
2-nitrofenol	5	0,141	0,047	0,233	0,186	—	nw.	nw.	nw.	nw.
4-nitrofenol	5	0,573	0,172	0,133	0,044	—	nw.	nw.	nw.	nw.
2-metylo-4,6-dinitrofenol	5	0,195	0,123	nw.	nw.	—	nw.	nw.	nw.	nw.
2,4-dinitrofenol	5	nw.	nw.	nw.	nw.	—	nw.	nw.	nw.	nw.
2,4-dimetylofenol	5	0,284	0,121	0,156	0,052	—	nw.	nw.	nw.	nw.
2-chlorofenol	—	nw.	nw.	nw.	nw.	—	2,567	2,241	1,212	0,809
2,4-dichlorofenol	—	nw.	nw.	nw.	nw.	—	2,808	1,680	2,856	0,988
2,4,6-trichlorofenol	—	nw.	nw.	nw.	nw.	—	0,459	0,382	0,092	0,045
4-chloro-3-metylofenol	—	nw.	nw.	nw.	nw.	—	nw.	nw.	nw.	nw.
Pentachlorofenol	—	nw.	nw.	nw.	nw.	10	0,181	0,060	nw.	nw.

Tabela 2. Zawartość WWA w wodzie surowej i uzdatnionej ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Oznaczana substancja	Wodociąg Centralny		Wodociąg Północny	
	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć
Naftalen	+	+	+	+
Acenaftalen	+	+	+	+
Acenaften	+	+	+	+
Fluoren	+	+	+	+
Fenantren	0,07	+	0,7	+
Antracen	+	+	+	+
Fluoranten	0,06	0,07	+	+
Benzo(b)fluoren	+	0,06	+	+
Chryzen	0,07	0,10	+	+
Benzo(a)antracen	0,07	0,11	+	+
Benzo(k)fluoranten	+	0,12	+	+
Benzo(b)fluoranten	+	0,09	+	+
Benzo(e)piren	0,12	0,19	+	+
Benzo(a)piren	0,49	0,12	0,6	+
Perylen	+	+	+	+
Indeno(1,2,3-cd)piren	+	+	+	+
Dibenzo(ah)antracen	+	+	+	+
Benzo(ghi)perylene	+	+	+	+

## Wnioski

1. Stężenia chloroorganicznych pestycydów w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego przekraczają dopuszczalne wartości. Stwierdzono wysokie stężenia polichlorowanych bifenyli, natomiast zawartość pestycydów i PCB ulegała znacznym obniżeniom w procesie uzdatniania wody.

2. Stężenia chlorowanych benzenów i lotnych chlorowanych węglowodorów były niskie w ujmowanych wodach, jednak w procesie uzdatniania zawartości chlorowanych związków znacznie wzrastały.

3. W wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego występują fenole oraz ich metylo- i nitropochodne. Nie stwierdzono obecności chlorofenoli. W wodzie do picia zawartość metylo- i nitrofenoli zmniejsza się do wartości poniżej oznaczalności, natomiast pojawiają się znaczne ilości chlorofenoli.

4. Zawartość substancji organicznych jest wyższa w wodach Wisły niż w wodzie Jeziora Zegrzyńskiego. Jednocześnie woda do picia z Wodociągu Centralnego zawiera więcej różnych związków organicznych i o wyższych stężeniach niż woda do picia z Wodociągu Północnego.

## LITERATURA

1. Z. ŁEPKOWSKI: Wodociąg Północny m.st. Warszawy. Gaz Woda i Technika Sanitarna, 1986, nr 7(60), ss. 155–159.
2. J. DOJLIDO, J. WOYCIECHOWSKA: Zmiany fizyczno-chemicznych wskaźników zanieczyszczenia wód Wisły w przekroju Warszawy w latach 1945–1970. Materiały badawcze IMGW, seria: Gospodarka Wodna i Ochrona Wód, 1974, nr 1, ss. 1–32.
3. J. KIETLIŃSKA, J. WOYCIECHOWSKA, J. DOJLIDO: Zmiany czystości wody Wisły w latach 1985–1988. Gospodarka Wodna, 1991, nr 2(51), ss. 38–40.
4. J. J. ROOK: Formation of chloroforms during chlorination of natural waters. Water Treatm. and Examin., 1974, Vol. 24 (part. 2), pp. 234–243.
5. J. ZERBE, M. ADAMCZEWSKA, J. SIEPAK: Występowanie chloroformu i innych THM w wodzie do picia w Poznaniu. Gospodarka Wodna, 1993, nr 1 (53), ss. 20–22.
6. E. ZBIĘĆ, J. DOJLIDO, B. TOBRYSKA: Przemiany wysokocząsteczkowych związków organicznych w procesie uzdatniania wody w Wodociągu Północnym w Warszawie w 1990 r. Wiadomości IMGW, 1993, nr 2 (16).

## ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE SURFACE WATER RECEIVED BY THE WATERWORKS OF WARSAW

The municipal supply system for Warsaw is fed with water from the river Vistula and from Lake Zegrzyn. Water samples collected from the two sources were analyzed (before and after treatment) by the GC and GC-MS methods for the presence of organic micropollutants. Thus, raw water samples (both from the river and from the lake) contained organochlorine

pesticides, polychlorinated biphenyls, phenols, their methyl and nitro derivatives, chlorinated benzenes, volatile chlorinated hydrocarbons, and other toxic substances, e.g. benzo(a)pyrene. After treatment, the concentrations of pesticides and polychlorinated biphenyls decreased, but those of volatile chlorinated hydrocarbons increased.