

Andrzej Jodłowski

## Wpływ koagulacji na stężenie chloroformu powstającego podczas chlorowania zawiesin glonowych

Zbiorniki magazynujące wodę surową do celów wodociągowych zapewniają doskonałe warunki środowiskowe dla rozwoju różnych organizmów, w tym również glonów. Masowe zakwity fitoplanktonowe związane są z obecnością w wodzie nie tylko komórek glonów, lecz także z wysokimi stężeniami substancji organicznych powstających jako uboczne produkty ich aktywności metabolicznej lub przedostających się pasywnie do środowiska wodnego w wyniku lizy komórek. Pomimo, że najczęściej badanymi substancjami organicznymi określanymi jako prekursorzy trihalometanów są naturalnie występujące substancje humusowe, to – jak stwierdzono na podstawie dotychczasowych badań – również glony oraz wydzielane przez nie przyżyciowo pozakomórkowe substancje organiczne (PSO) także łatwo reagują z chlorem tworząc THM-y [1–4]. Uważa się, że pomimo iż komórki glonów są względnie efektywnie usuwane w konwencjonalnym układzie uzdatniania wody obejmującym koagulację, sedymentację i filtrację, to substancje pozakomórkowe pozostają w wodzie uzdatnionej.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu procesu koagulacji na stopień usuwania wybranych glonów i wytwarzanych przez nie PSO, a także roli koagulacji w ograniczaniu stężenia chloroformu powstającego podczas chlorowania.

### Metodyka badań

W badaniach wykorzystano zielenice *Scenedesmus quadricauda* i *Selenastrum capricornutum*. Hodowlę glonów prowadzono w warunkach statycznych w butlach szklanych przy użyciu pożywki nieorganicznej o składzie przedstawionym w tabeli 1.

Utrzymywano stałe warunki świetlne (2.000 lx) i stałą temperaturę (22 °C). Zawartość butli mieszano doprowadzając do niej powietrze przez filtr z waty wiskozowej w celu eliminacji zanieczyszczeń powietrza. Rozwój hodowli kontrolowano oznaczając absorbancję przy 750 nm (skorelowaną ze stężeniem chlorofilu "a"), zawartość chlorofilu "a" (wg PN-86/C-05560/02) oraz liczbę komórek w komorze Fucha-Rozenthala. Stopień zanieczyszczenia środowiska wodnego glonami i metabolitami pozakomórkowymi charakteryzowano oznaczając suchą masę i utlenialność. Koagulację prowadzono przy pH=7,0±1,0 stosując chlorek żelaza (FeCl<sub>3</sub>). Jako urządzenie mieszające wykorzystano wielomiejscowe mieszadło magnetyczne typ ZW-2. Czas szybkiego mieszania wynosił 1 min, czas wolnego mieszania 15 min, a czas klarowania 30 min. Sklarowaną wodę filtrowano przez

miękki sącdek bibułowy. Wodę oczyszczoną w wyniku filtracji lub koagulacji i filtracji chlorowano przy użyciu podchlorynu sodu zachowując stały odczyn (pH=7,0±0,1). Chlorowanie prowadzono w kolbach szklanych o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Reakcja przebiegała w ciągu 24 godzin bez dostępu światła w temperaturze pokojowej. Po tym czasie przerywano reakcję haloformową przy użyciu kwasu askorbinowego i przelewano próbki wody do butelek o pojemności 300 cm<sup>3</sup> zamykanych doszlifowanym korkiem. Następnie oznaczano stężenie chloroformu w wodzie zgodnie z PN-81/C-04549.01. Analizę wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Pye Unicam typ 204 z detektorem wychwytu elektronów i rejestratorem. Rozdział chlorowców pochodnych węglowodorów prowadzono w kolumnie szklanej (dł. 2,7 m, śr. 4 mm) wypełnionej 10 % SE-30 (faza stała naniesiona na nośnik Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh) przy przepływie gazu nośnego (argon) 40 cm<sup>3</sup>/min.

Tabela 1. Skład pożywki stosowanej do hodowli glonów

Składnik	Ilość
NaNO <sub>3</sub>	476,0 g/m <sup>3</sup>
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	59,0 g/m <sup>3</sup>
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	25,0 g/m <sup>3</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	84,0 g/m <sup>3</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	24,2 g/m <sup>3</sup>
FeEDTA	10,0 dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Mikroelementy*	10,0 dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
*(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0,9 g/m <sup>3</sup>
KBr	1,2 g/m <sup>3</sup>
KJ	0,8 g/m <sup>3</sup>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2,9 g/m <sup>3</sup>
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,5 g/m <sup>3</sup>
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1,3 g/m <sup>3</sup>
NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,0 g/m <sup>3</sup>
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	4,7 g/m <sup>3</sup>
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0,4 g/m <sup>3</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	31,0 g/m <sup>3</sup>

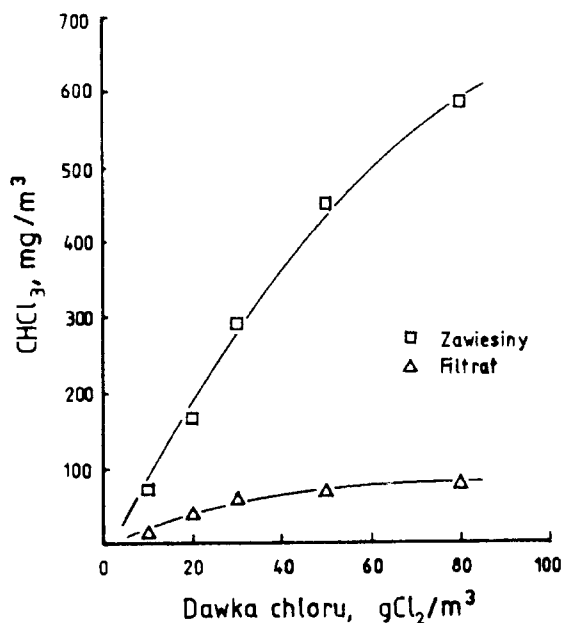
### Przebieg badań

Po 14 dobach hodowli pobierano do badań próby wody zanieczyszczonej zawiesinami glonów. Absorbancja mierzona przy 420 nm (charakteryzująca mętność) była zbliżona dla obu zawiesin i wynosiła około 2/m. Sucha masa zawiesin była zróżnicowana i wynosiła 7,8 g/m<sup>3</sup> w przypadku *Scenedesmus quadricauda* oraz 4,3 g/m<sup>3</sup> w przypadku *Selenastrum capricornutum*. Próby wody zawierające komórki glonów *Scenedesmus quadricauda* oraz wytworzone przez nie PSO poddano następnie chlorowaniu. Zastosowano dawki chloru z przedziału 10+80 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Równo-

częście pobrano próbę wody surowej, którą przesączono przez sączek z włókna szklanego Whatman GF/A i również poddano chlorowaniu. Jakość wody surowej oraz wody uzyskanej w wyniku oddzielenia komórek glonów przedstawiono w tabeli 2. Stężenie chloroformu powstałego w wyniku reakcji chloru ze związkami organicznymi stanowiącymi zanieczyszczenie obu badanych prób wody od dawki chloru przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 2. Parametry jakościowe wody zawierającej zawiesiny zielenicy *Scenedesmus quadricauda* i wody po filtracji

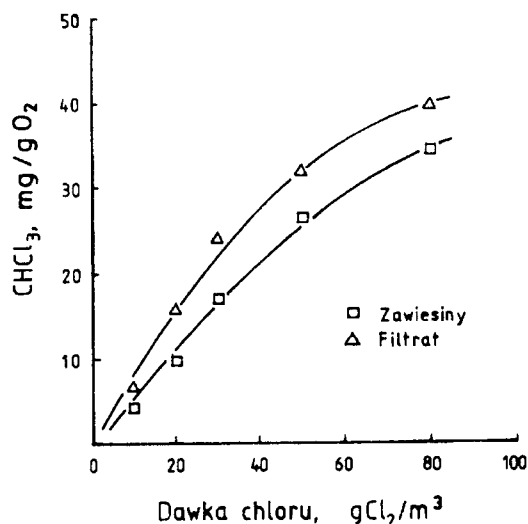
Oznaczenie	Zawiesiny	Przesącz
Sucha masa osadu, g/m <sup>3</sup>	43,0	0,0
Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	17,3	2,5
A <sub>750</sub> , 1/m	5,0	0,0
Chlorofil "a", mg/m <sup>3</sup>	35,4	0,0
Feofityna, mg/m <sup>3</sup>	1,2	0,0
Liczba komórek, mln/dm <sup>3</sup>	474,0	0,0



Rys. 1. Stężenie chloroformu powstałego podczas chlorowania wody zawierającej zawiesiny glonów *Scenedesmus quadricauda* oraz porównawczo wody po usunięciu z niej komórek glonów

Z uwagi na kilkakrotnie większe stężenia substancji organicznych w próbach zawierających komórki glonów i PSO niż w próbach przesączonych, stężenia powstałego chloroformu były od 4,3 do 7,3 raza większe w próbce surowej. Różnice wzrastały wraz ze wzrostem dawek NaOCl. Na rysunku 2 przedstawiono zależność ilości powstałego chloroformu odniesionej do stężenia substancji organicznych podlegających chlorowaniu (oznaczonych jako utlenialność) od dawek chloru. Okazało się, że jednostkowa wydajność reakcji haloformowej była większa w przypadku związków zawartych w próbce przefiltrowanej.

Podczas koagulacji zastosowano ustalone w badaniach wstępnych zróżnicowane dla obydwu badanych zawiesin glonowych dawki chlorku żelaza. W przypadku *Scenedesmus quadricauda* zastosowano od 0,5 do 3,0 gFe/m<sup>3</sup>, a w przypadku *Selenastrum capricornutum* od 6,0 do 15 gFe/m<sup>3</sup>. Większe dawki w przypadku zawiesin zielenicy *Selenastrum capricornutum* wynikały z faktu, iż jest to organizm jednokomórkowy kilkakrotnie mniejszy niż



Rys. 2. Zależność stężenia chloroformu od dawki chloru, odniesionego do utlenialności wody zawierającej komórki *Scenedesmus quadricauda* i wody po usunięciu komórek glonów; czas reakcji 24 h

coenobia *Scenedesmus quadricauda*. Sklarowaną po koagulacji wodę przelewano do kolb i poddawano chlorowaniu. W wyniku chlorowania wody surowej zawierającej komórki *Scenedesmus quadricauda* i wydzielone przez nie PSO uzyskano około 170 mgCHCl<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> (tab. 3). Przefiltrowanie wody spowodowało usunięcie komórek glonów i obniżenie utlenialności wody z 17,3 do 2,6 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Stężenie chloroformu powstałego w wyniku chlorowania również uległo zmniejszeniu i wyniosło 48,5 mg/m<sup>3</sup>. Zastosowanie koagulacji umożliwiło dalsze ograniczenie zawartości substancji organicznych w wodzie i jednocześnie obniżenie stężenia powstającego chloroformu. Stężenie to osiągnęło minimum na poziomie 21,4 mg/m<sup>3</sup> przy dawce 1,5 gFe/m<sup>3</sup>. Wprowadzenie większych dawek koagulantu spowodowało jednak wzrost utlenialności i jednocześnie wzrost stężenia CHCl<sub>3</sub>. Przykładowe wyniki doświadczenia dotyczącego oczyszczania wody zawierającej komórki glonów *Selenastrum capricornutum* przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 3. Stężenie chloroformu powstałego w wyniku chlorowania filtratu zawiesin glonów *Scenedesmus quadricauda* po koagulacji chlorkiem żelaza (czas reakcji 24 h, dawka 20 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>)

Dawka koagulantu gFe/m <sup>3</sup>	Utlenialność gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Chloroform mg/m <sup>3</sup>	Obniżenie stężenia CHCl <sub>3</sub> , %	Rodzaj próby wody
-	17,3	176,0	-	a
0,0	2,6	48,5	71,0	b
0,5	1,7	30,1	82,0	c
1,5	1,5	24,8	85,6	c
2,0	1,2	21,4	87,2	c
2,5	1,4	23,0	86,2	c
3,0	1,5	23,2	86,1	c

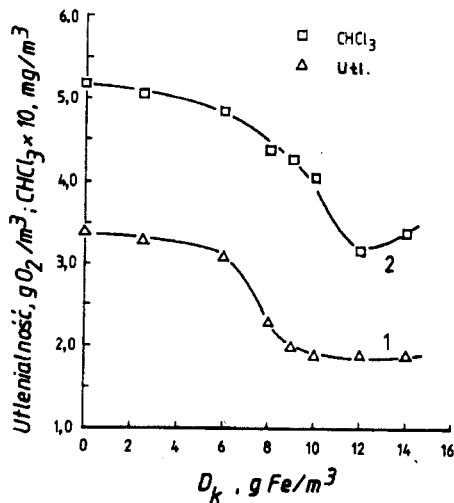
a – próba surowa

b – próba po filtracji

c – próba po koagulacji i filtracji

Chlorowanie prób wody surowej przy dawce 20 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> doprowadziło do powstania chloroformu na poziomie 136 mg/m<sup>3</sup>. Przy dawce koagulantu równej zero na osi rzędnych odłożono stężenie CHCl<sub>3</sub> w wodzie poddanej jedynie filtracji. Wraz ze wzrostem dawek koagulantu stężenie CHCl<sub>3</sub> malało, osiągając

przy dawce  $12 \text{ gFe/m}^3$  najniższą wartość równą  $31,7 \text{ mg/m}^3$ . Podobnie jak w poprzednim przypadku, dalszy wzrost dawek koagulantu powodował niewielki przyrost stężenia  $\text{CHCl}_3$ . Usunięcie glonów i wydzielanych przez nie PSO przed chlorowa-



Rys. 3. Utlenialność wody (1) po usunięciu komórek *Selenastrum capricornutum* w procesie koagulacji i filtracji oraz stężenie chloroformu (2) po chlorowaniu wody oczyszczonej (dawka chloru  $20 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , czas reakcji 24 h)

niem wpłynęło więc wyraźnie na poziom stężenia chloroformu w wodzie uzdatnionej.

## Dyskusja wyników

Organizmy wchodzące w skład fitoplanktonu stanowią w wodach powierzchniowych podstawową grupę organizmów autotroficznych, zdolnych do wytwarzania związków organicznych w procesie fotosyntezy. Nie zamieniają one wszystkich zsyntetyzowanych substancji w nowe komórki, lecz uwalniają ich część w postaci PSO. Stężenia PSO mogą być niewielkie, stanowiąc jedynie około 5 % OWO wytwarzanych substancji, jak dzieje się to w przypadku zdrowych kultur, lub też duże, osiągające nawet 95 % OWO, w przypadku kultur znajdujących się w niekorzystnych warunkach [5].

W trakcie prowadzonych badań stwierdzono powstawanie chloroformu zarówno w wyniku chlorowania zawiesin glonowych jak i przesączu uzyskanego w wyniku filtracji. Filtracja zawiesin glonowych pozwoliła na usunięcie z wody komórek glonów. Pojawienie się chloroformu w przesączu poddanym chlorowaniu świadczy o obecności w nim rozpuszczonych substancji organicznych, tj. produktów metabolizmu glonów. Uważa się, że ilości chloroformu powstającego podczas chlorowania wód z zakwitami fitoplanktonu są proporcjonalne do zawartości OWO [1], podobnie jak stwierdzono to w przypadku kwasów huminowych i fulwowych. W pracy [4] potwierdzono, że zmiany stężenia ogólnych substancji chloroorganicznych (TOX) i  $\text{CHCl}_3$  są proporcjonalne do zmian stężenia biomasy i PSO.

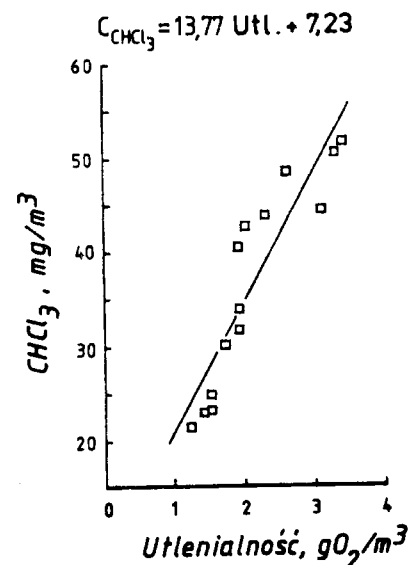
Zmniejszenie stężenia chloroformu oznaczanego w przesączu w stosunku do ilości oznaczanej po chlorowaniu surowych prób wody zawierającej zawiesiny zielenicy *Scenedesmus quadricauda* i *Selenastrum capricornutum* wyniosło odpowiednio 71% i 62%. W pracy [3] wykazano, że filtracja wody zawierającej zawiesiny sinicy *Anabena oscillarioides* ograniczyła ilość powstającego

chloroformu o 90 %. W przypadku zielenicy *Scenedesmus basilensis* uzyskano wynik na poziomie 80 %.

PSO wydzielane przez glony stanowią mieszaninę różnych substancji organicznych, wśród których największą grupę stanowią cukry i alkohole [5]. Innymi podstawowymi składnikami są kwas glikolowy, związki azotowe (peptydy i aminokwasy) oraz lipidy. Inne składniki, takie jak fenol, fosforany organiczne, enzymy, witaminy i toksyny pojawiają się w nieznacznym stężeniu, chociaż mogą odgrywać istotną rolę w zespole uciążliwych zjawisk wynikających z nadmiernego rozwoju glonów.

W wyniku poddania zawiesin glonowych koagulacji zaobserwowano skuteczne zmniejszenie stężenia rozpuszczonych w wodzie substancji pozakomórkowych, choć nie udało się ich wyeliminować całkowicie, o czym świadczy pojawienie się  $\text{CHCl}_3$  w próbach wody po chlorowaniu. Po koagulacji i filtracji zawiesin zielenicy *Scenedesmus quadricauda* stwierdzono ponad 87 % mniej chloroformu niż przed procesem oczyszczania. W wyniku koagulacji nastąpiła więc nie tylko eliminacja komórek glonów, ale także częściowe usunięcie PSO. Podczas koagulacji zawiesin *Selenastrum capricornutum* stwierdzono, że proces ten ograniczył możliwości powstawania  $\text{CHCl}_3$  o 77 %. Usuwanie PSO podczas koagulacji wynika z faktu, iż znaczna część wydzielanych przez glony substancji organicznych ma właściwości polimeryczne. Dominujące grupy funkcyjne (hydroksylowe i karboksylowe) mają ładunek ujemny. PSO mają więc charakter chemiczny podobny do polimerów anionowych, w związku z czym odgrywają istotną rolę w procesie koagulacji [6].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy zawartością związków organicznych pozostających w wodzie po procesie oczyszczania a stężeniem chloroformu powstającego w wyniku chlorowania. Zależność stężenia powstającego  $\text{CHCl}_3$  od zawartości związków organicznych (wyrażonych jako utlenialność) w wodzie po koagulacji przedstawiono na rysunku 4. Uzyskano silną korelację wyrażającą się współczynnikiem 0,911.



Rys. 4. Stężenie chloroformu w wodzie poddanej chlorowaniu w zależności od zawartości związków organicznych (wyrażonej jako utlenialność) w wodzie po koagulacji i filtracji (dawka chloru  $20 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , czas reakcji 24 h)

## Wnioski

1. Usunięcie komórek glonów z wody w wyniku filtracji umożliwiło zmniejszenie stężenia chloroformu powstającego podczas chlorowania o około 60+70 %. W próbach wody poddanych chlorowaniu w tych samych warunkach, lecz oczyszczonych uprzednio w procesie koagulacji i filtracji, zanotowano obniżenie stężenia chloroformu o około 77+87 %.

2. Koagulacja odgrywa w procesie oczyszczania wód zawierających zawiesiny fitoplanktonowe istotną rolę, ponieważ umożliwia usunięcie znacznej części pozakomórkowych substancji organicznych wprowadzanych przez glony do wody.

3. Zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy stężeniem chloroformu w wodzie poddanej chlorowaniu a zawartością w niej substancji organicznych.

## LITERATURA

1. R.C.HOEHN et.al.: Algae as sources of trihalomethane precursors. *Journal AWWA*, 1980, Vol. 72, No. 6, pp. 344-350.
2. R.C.HOEHN et.al.: Biologically induced variations in the nature and removability of THM precursors by alum treatment. *Journal AWWA*, 1984, Vol. 76, No. 4, pp. 134-141.
3. B.G.OLIVER, D.B.SHINDLER: Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. *Env.Sci.Techn.*, 1980, Vol. 14, No. 12, pp. 1502-1505.
4. J.K.WACHTER, J.B. ANDELMAN: Organohalide formation on chlorination of algal extracellular products. *Env.Sci.Techn.*, 1984, Vol. 18, No. 11, pp. 811-817.
5. B.LUSSE et.al.: Mass cultivation of planktonic freshwater algae for the production of extracellular organic matter (EOM). *Z.Wasser-Abwasser-Forsch.*, 1985, Vol. 18, pp. 67-75.
6. H.BERNHARDT et.al.: Reaction mechanisms involved in the influence of algal organic matter on flocculation. *Z.Wasser-Abwasser-Forsch.*, 1985, Vol. 18, pp. 18-30.

---

### CONTRIBUTION OF THE COAGULATION PROCESS TO CHLOROFORM PRODUCTION DURING CHLORINATION OF ALGAE SUSPENSIONS

*The removal of green algae and organic extracellular products (chloroform precursors) by coagulation/filtration was assessed. The water samples under test contained suspensions of two green algae, *Scenedesmus quadricauda* and *Selenastrum capricornutum*, prepared in the laboratory. Chloroform concentrations resulting from the chlorination of the algae suspensions were compared with those found in the water after cell separation by filtration. Thus, filtration yielded a 60 to 70 % reduction of*

*chloroform concentration. In the water samples treated by coagulation/filtration and thereafter subjected to chlorination under identical conditions chloroform concentration reduction averaged from 77 to 87 %. Coagulation played a noticeable role in the treatment process, providing removal of a considerable amount of the organic extracellular products. There was a distinct correlation between chloroform concentration and dissolved organic matter in the water.*