

Jolanta Gumińska, Izabela Zimoch

Występowanie związków organicznych w wodach górskich i ich podatność na koagulację

Zakłady wodociągowe ujmujące wody na terenach górskich muszą być przygotowane do uzdatniania wód o dużej zmienności składu. Konieczność uzdatniania wód górskich wynika nie tylko z często ponadnormatywnych wartości ich barwy i mętności. Najistotniejszy problem dotyczy obecności związków organicznych, które w procesie dezynfekcji chlorem prowadzą do powstawania trihalometanów w stężeniach często znacznie przekraczających wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do picia.

W niniejszym artykule przedstawiono sezonowe zmiany stężeń związków organicznych, w tym prekursorów trihalometanów, w wodach górskich pochodzących ze zbiornika zaporowego „Wisła-Czarne”. Na podstawie analizy statystycznej podjęto próbę ustalenia zależności pomiędzy wskaźnikiem zawartości związków organicznych oznaczonym jako absorbancja UV ($\lambda=254$ nm) a barwą, utlenialnością oraz stężeniem ogólnego węgla organicznego. Ponadto – opierając się na pomiarach absorbancji UV oraz stężenia ogólnego węgla organicznego – wyznaczono także wartość wskaźnika, który pozwala na ocenę podatności badanej wody na uzdatnianie w procesie tzw. głębokiej koagulacji.

Charakterystyka zbiornika „Wisła-Czarne”

Zbiornik „Wisła-Czarne” powstał na Wiśle w miejscu połączenia Białej i Czarnej Wisłoki i jest najwyższym położonym zbiornikiem zaporowym w Polsce [1]. Zbiornik ten spełnia istotną rolę w zaopatrzeniu w wodę kilku miast o dużym znaczeniu rekreacyjnym. Zapora ziemna o wysokości 36 m i długości w koronie 280 m została wybudowana około 300 m poniżej połączenia obu Wisłok. Podstawową funkcją tego zbiornika jest wyrównanie znacznie wahających się przepływów wód. Całkowita pojemność zbiornika wynosi 5,06 mln m³, a maksymalna powierzchnia zalewu 40 ha. Zbiornik Wisła-Czarne przy normalnym poziomie piętrzenia (544,4 m n.p.m.) i odpowiadającej mu pojemności 2,1 mln m³ oraz średnim przepływie Wisłok 0,825 m³/s ma czas retencji 29 dób. Woda może być ujmowana z trzech poziomów zbiornika, w zależności od jej jakości. Istotny wpływ na krążenie wody w zbiorniku mają upust dolny i odpływ denny wody. Z powodu prac remontowych płyt ekranu w 1995 r. opróżniono zbiornik. Prace trwały kilka lat i dopiero na początku 1999 r. rozpoczęto ponowne napełnianie zbiornika, przy czym przez kilka miesięcy zmieniano poziom wody w zbiorniku. Całkowite napełnienie zbiornika nastąpiło dopiero jesienią 1999 r.

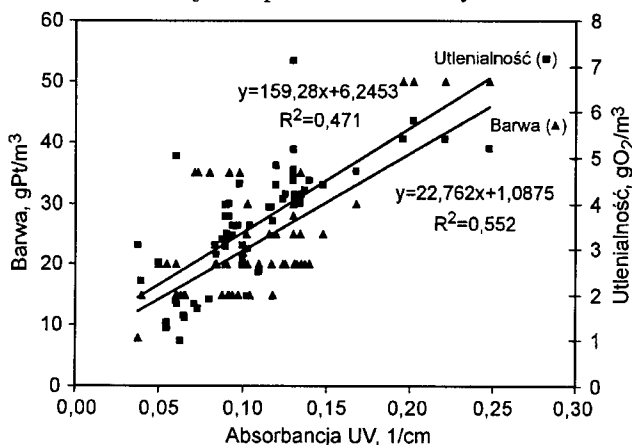
W zlewni zbiornika duży udział mają lasy, które stanowią około 88% powierzchni. Badania gleb wykazały, że zlewnie Czarnej Wisłoki pokrywają przede wszystkim gleby bielico-we, wytworzone na ubogich w wapń i magnez piaskowcach warstw istebniańskich, natomiast w zlewni Białej Wisłoki większy jest udział gleb brunatnych, wytworzonych z piaskowców i łupków ilastych. Gleby w zlewni Czarnej Wisłoki są bardziej zakwaszone i mają większą zawartość wymiennego glinu, natomiast gleby w zlewni Białej Wisłoki mają więcej kationów wymiennych, wyższe są zatem stężenia związków wapnia w odpływających wodach [2,3]. Odporność zarówno gleb jak i wód na zakwaszenie w zlewni Czarnej Wisłoki jest mniejsza niż w zlewni Białej Wisłoki, czego powodem jest m.in. gospodarka leśna. W zeszłym stuleciu wprowadzono monokultury świerkowe w miejsce mieszanych drzewostanów, co spowodowało przyspieszenie procesu bielicowania gleb [4]. Czynnikiem potęgującym ten proces była duża ilość opadów atmosferycznych, które przemywając płytkie gleby spowodowały wyługowanie zasad z gleb [5]. Tym samym gleby wykazują większą wrażliwość na dopływy związków kwasowych, pochodzących z zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.

Jakość wody

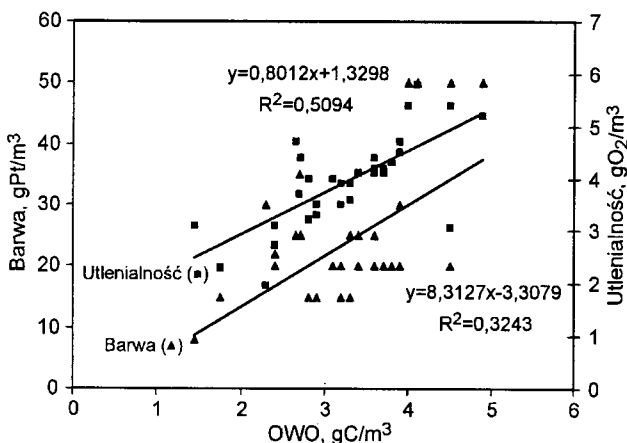
Analizę jakości wód górskich w zbiorniku zaporowym (w trakcie remontu zbiornika oraz po jego napełnieniu) prowadzono przez dwa lata [6]. W pierwszym roku badań, podczas gdy zbiornik zaporowy był w remoncie, zauważono, że pH wody surowej było znacznie wyższe (6,9+7,1) niż w okresie po jego napełnieniu (5,5+6,3). Po napełnieniu zbiornika stwierdzono również wyraźne dobowe wahania pH wody sięgające nawet 0,5, przy czym takich wahań pH nie zauważono w okresie poprzedzającym napełnienie zbiornika. Badana woda należała do wód miękkich, jej twardość w całym okresie badań nie przekroczyła 60 gCaCO₃/m³, a zasadowość ogólna wynosiła 0,4+0,7 val/m³ (podobne wartości przyjmowała również kwasowość wody). Skład wody surowej świadczył o niewielkich właściwościach buforujących wody. Przewodność właściwa wody była na poziomie 45+90 μS/cm. W okresie prac remontowych zanotowano duże zmiany mętności wody. Miało to miejsce po okresie intensywnych opadów, kiedy mętność wody osiągnęła 50 g/m³, barwa (pozorna) 35 gPt/m³, utlenialność 5,0 gO₂/m³, a stężenie glinu 1,25 gAl/m³. Od momentu napełnienia zbiornika zmiany te były już bardzo niewielkie. Mętność wody przez wiele miesięcy nie przekroczyła 10 g/m³. Najniższą mętność wody wynoszącą 1+2 g/m³ zanotowano w marcu i listopadzie, tj. w okresie niskich temperatur. Barwa wówczas była na poziomie

$8+20 \text{ gPt/m}^3$, a utlenialność $2,3+4,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Jednak w końcowym etapie badań w okresie letnim po intensywnych opadach deszczu woda surowa dopływająca do stacji uzdatniania przez kilkunastu dni charakteryzowała się bardzo wysoką mętnością sięgającą 30 g/m^3 . Również wtedy zanotowano najwyższą barwę wody, która utrzymywała się na poziomie 50 gPt/m^3 . Utlenialność wody wynosiła wówczas $5,2+5,8 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, przy czym najwyższa zanotowana w trakcie badań (lipiec) utlenialność wody wynosiła $7,1 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.

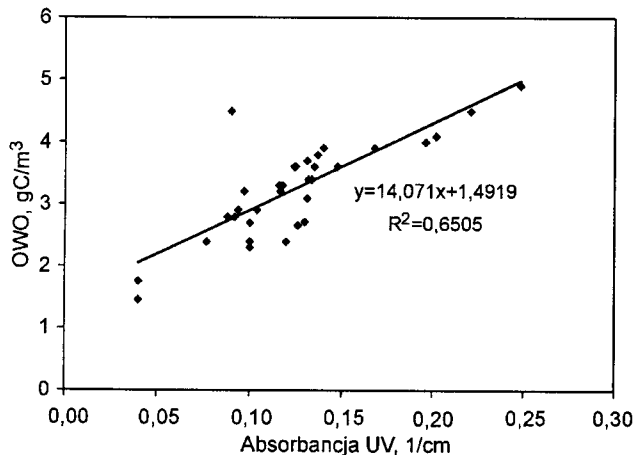
Oznaczone wartości utlenialności oraz barwy wody, w zależności od absorpcji UV i stężenia OWO, przedstawiono na rysunkach 1 i 2, natomiast zależność pomiędzy stężeniem OWO i absorpcją UV przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 1. Zależność barwy i utlenialności wody surowej od absorpcji UV



Rys. 2. Zależność barwy i utlenialności wody surowej od stężenia OWO

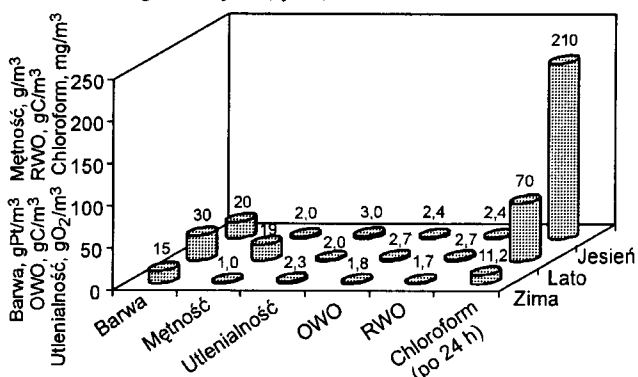


Rys. 3. Zależność pomiędzy stężeniem OWO i absorpcją UV

Dla wszystkich przeprowadzonych pomiarów wykonano analizę statystyczną wykorzystując programy pakietu *Statgraphics*. Dla poszczególnych zmiennych (barwa, utlenialność, absorpcja UV, OWO) określono liniowe zależności regresyjne. Ostatnim krokiem analizy było obliczenie współczynników korelacji oraz analiza regresji pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami jakości wody surowej. Przeprowadzone analizy statystyczne wykazały, że najlepszym estymatorem badanych cech był współczynnik korelacji dla poszczególnych par wskaźników jakości wody surowej. Najsilniejszą współzależność stwierdzono pomiędzy stężeniem OWO i absorpcją UV (rys.3), dla której współczynnik korelacji wyniósł 0,80. Regresja ta wyjaśnia w przeszło 65% zmienność stężenia OWO. Najslabszą natomiast współzależność zaobserwowano pomiędzy barwą wody surowej i stężeniem OWO (rys.2). Równanie regresji zaledwie w 32% wyjaśnia zmienność barwy wody. W pozostałych wypadkach można mówić o wyraźnej współzależności zmiennych, gdyż współczynnik korelacji był większy od 0,5. Na podstawie porównywalnych wartości rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego można przyjąć, że substancje organiczne zawarte w wodzie miały przede wszystkim charakter związków rozpuszczonych.

Trihalometany w wodach górskich

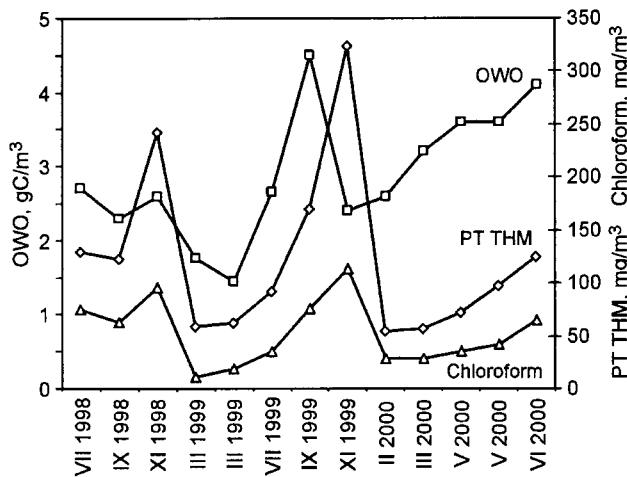
Biorąc pod uwagę podstawowe parametry jakościowe, analizowana woda górską mogłaby zostać uznana za wodę o wysokiej jakości. Jednak nawet w okresach, kiedy spełnione były podstawowe wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do picia (barwa, mętność), przede wszystkim w okresie jesiennym, woda wymagała uzdatniania ze względu na obecność związków organicznych (rys.4).



Rys. 4. Parametry jakości wody surowej poddawanej chlorowaniu w różnych porach roku

Woda pozornie o bardzo wysokiej jakości zawierała najwyższe stężenia prekursorów THM. Dla wielu wód o ustabilizowanym składzie można ustalić zależność pomiędzy absorpcją UV lub stężeniem OWO i stężeniem powstających ubocznych produktów dezynfekcji. W wypadku badanej wody górskiej na podstawie przeprowadzonych analiz takiej zależności nie stwierdzono. Przy tym samym poziomie związków organicznych, oznaczonych jako OWO lub absorpcja UV, ilość powstających trihalometanów, a przede wszystkim chloroformu (pozostałe THM powstawały w nieznacznych ilościach) różniła się istotnie w różnych porach roku (rys.5).

Dla przykładu, przy porównywalnym stężeniu OWO w lipcu stężenie chloroformu w wodzie surowej (temp. $16 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,0$) poddawanej chlorowaniu wynosiło około 35 mg/m^3 , a w listopadzie (temp. $6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,1$) trzykrotnie więcej, tj.



Rys. 5. Potencjał tworzenia trihalometanów oraz stężenia chloroformu i OWO w wodach poddawanych dezynfekcji chlorem

113 mg/m³. Tak znacznych różnic w stężeniach chloroformu nie można wyjaśnić ani zmieniającym się pH wody ani jej zmienną temperaturą. Gdyby dla badanej wody pH lub temperatura decydowały o stężeniu chloroformu, to w okresie jesiennym stężenie chloroformu byłoby niższe, w porównaniu z okresem letnim (w procesie chlorowania wód o tej samej zawartości prekursorów chlorowanych związków organicznych wyższe wartości pH i temperatury wody wpływają na powstawanie wyższych stężeń THM). Można więc przyjąć, że badana woda charakteryzowała się dużą zmiennością zawartości prekursorów trihalometanów w ciągu roku.

Najwyższe stężenia chloroformu w wodzie poddawanej dezynfekcji chlorem odnotowano w okresie jesiennym. Oznaczony chloroform kilkakrotnie przekraczał stężenie dopuszczalne, osiągając po półgodzinnym kontakcie z chlorem wartość 113 mg/m³, a po 24 godzinach 210 mg/m³. Najmniejsze stężenia tych związków zanotowano w okresie zimowo-wiosennym. Po 24-godzinnym czasie kontaktu wody z chlorem stężenie chloroformu było na poziomie 11 mg/m³. W okresie letnim maksymalna wartość tego wskaźnika wynosiła 70 mg/m³. Powyższe wartości stężeń chloroformu dotyczą dawki chloru, którą stosowano do dezynfekcji na stacji uzdatniania wody. Prowadzenie procesu dezynfekcji w warunkach odwzorowujących warunki pracy stacji uzdatniania nie pozwoliły jednak w pełni ocenić stężenia prekursorów chlorowanych związków organicznych w wodzie. Potwierdziły to w pełni analizy określające potencjał tworzenia trihalometanów (PT THM) (rys.5). Okazało się, że stężenia tego wskaźnika nawet wielokrotnie przekraczały wartości, jakie oznaczono podczas chlorowania wody niższą dawką. W okresie zimowo-wiosennym stężenie PT THM wynosiło 57 mg/m³, podczas gdy w okresie jesiennym aż 320 mg/m³. Analiza wpływu czasu kontaktu na ilość powstających THM wykazała, że podczas transportu wody w rozległych sieciach następował znaczny wzrost zawartości tych związków. Dlatego konieczne jest uzdatnianie wód górskich w takim stopniu, aby nie zostało przekroczone dopuszczalne stężenie THM u odbiorcy.

Podatność wód górskich na koagulację

W wodach naturalnych kwasy organiczne są podstawową frakcją rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), przy czym tylko niewielką część tej frakcji stanowią związki niskocząsteczkowe. Głównie są to rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe oraz kwasy hydrofilowe [7]. Kwasy fulwowe zazwyczaj

stanowią 20+80% RWO, natomiast kwasy hydrofilowe stanowią 5+20% RWO. Związki wielocząsteczkowe, zazwyczaj o właściwościach hydrofobowych, które najczęściej odnoszone są do rozpuszczalnych w wodzie kwasów huminowych, stanowią około 5% RWO.

Zawartość związków humusowych w wodzie można określić wskaźnikiem SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption*), który jest zdefiniowany jako iloraz absorpcji UV ($\lambda=254$ nm) oraz stężenia RWO [8]. Dla wód o niskiej wartości wskaźnika SUVA ($\leq 2,0$ m³/gm) związki organiczne są przede wszystkim pochodzenia niehumusowego i nie są podatne na proces tzw. głębokiej koagulacji. Dla badanej wody górskiej wskaźnik zawartości związków organicznych (SUVA) wyniósł 2,0+4,9 m³/gm, co świadczyło o podatności tej wody na uzdatnianie w procesie głębokiej koagulacji. Potwierdziły to wyniki badań w skali pilotowej, które przeprowadzono w dwóch układach technologicznych. Pierwszy odzwierciedlał sposób uzdatniania wody w istniejącej stacji wodociągowej (wirowa komora flokulacji, osadnik, filtr), a drugi układ dostosowano do prowadzenia koagulacji powierzchniowej. W obu układach przeprowadzono badania w różnych porach roku wykorzystując wodę ujmowaną ze zbiornika zaporowego „Wisła-Czarne”. Przy pomocy programu *Statgraphics* zbadano zależność efektywności procesów technologicznych od temperatury wody. W tym celu sformułowano hipotezę, iż temperatura wody nie ma wpływu na przebieg procesu koagulacji, zarówno objętościowej jak i powierzchniowej. Stosując metodę analizy wariancyjnej, powyższą hipotezę sprawdzono na poziomie ufności 5%. Analiza ta wykazała, że temperatura kształtowała pracę urządzeń w metodzie koagulacji konwencjonalnej, natomiast w metodzie koagulacji powierzchniowej przebieg uzdatniania wody kształtowany był jedynie jakością wody surowej, podczas gdy temperatura nie była czynnikiem określającym efektywność obniżania mętności w tym procesie.

Podsumowanie

Wody górskie wymagają uzdatniania w procesie koagulacji często przez cały rok. Konieczność ta podyktowana jest przede wszystkim obecnością w wodzie związków organicznych, które należy usunąć przed dezynfekcją chlorem. Oczywiście można rozważać zastąpienie chloru innymi środkami dezynfekcyjnymi, które nie powodują powstawania THM. Jednak należy pamiętać o ubocznych produktach zarówno procesu ozonowania, jak i dezynfekcji dwutlenkiem chloru. Obecność dużej ilości związków organicznych w wodzie raczej skłania do wyeliminowania procesu ozonowania, przy czym rozważać można zastosowanie dwutlenku chloru. Innym wyjściem może być dezynfekcja wody promieniami UV, która jednak wymaga oczyszczenia wody w bardzo wysokim stopniu, gdyż woda poddawana takiej dezynfekcji musi charakteryzować się bardzo niską absorpcją UV. Przyjmuje się, że aby dezynfekcja promieniami UV była efektywna i ekonomicznie uzasadniona, woda powinna charakteryzować się transmitancją powyżej 85%, co odpowiada absorpcji 0,071 1/cm, przy czym woda o transmitancji 95% (absorpcja 0,022 1/cm) uważana jest za wodę o najwyższej jakości pod względem jej przydatności do dezynfekcji promieniami UV [7]. Można zatem przyjąć, że konieczne jest usunięcie związków organicznych z wody w procesie koagulacji, niezależnie od wyboru metody jej dezynfekcji.

LITERATURA

1. S. WRÓBEL: Zakwaszenie Czarnej Wisłki i eutrofizacja zbiornika zaporowego „Wisła-Czarne”. Centrum Informacji Naukowej, Kraków 1995.
2. W. MACIASZEK, M. ZWYDAK: Wpływ zrywki drewna na degradację górskich gleb leśnych. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie, Kraków 1992.
3. W. MACIASZEK, M. ZWYDAK: Wpływ przemywania kwaśnym roztworem na właściwości chemiczne wybranych gleb górskich w warunkach laboratoryjnych. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie, Kraków 1992.
4. Z. DENISIUK: Szata roślinna województwa bielskiego. Stud. Ośr. Dokum. Fizjograf. PAN, Kraków 1985.
5. M. GESSER, A. EDWARDS: Natural processes in freshwater acidification. Endeavour. New Series, 1988, No. 1.
6. J. GUMIŃSKA: Usuwanie rozpuszczonych związków organicznych z wód o niskiej mineralizacji. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2000 (praca nie publikowana).
7. G. R. AIKEN: Isolation of hydrophilic organic acids from water utilizing macroporous resins. Organic Geochem., 1992, No. 18.
8. EPA Guidance. Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening, 1999.

Organic Matter in Mountain Waters

The problem of mountain water treatment is still raising great interest both in this country and abroad. Mountain water calls for treatment by enhanced coagulation not only because of high coloured matter content and turbidity, but also because of high organic substance concentrations which affect the efficiency of disinfection. This undesirable effect persists even if other pollutants do not exceed the admissible levels. In the present paper,

consideration is given to seasonal variations of organic matter (including THM precursors) in the "Wisła-Czarne" reservoir, which stores mountain waters. On the basis of statistical analysis, attempts are made to correlate organic matter concentration (expressed as UV₂₅₄), colour, COD and TOC. Making use of measured UV₂₅₄ and TOC values, the susceptibility of the water to treatment by enhanced coagulation is assessed.