

Dariusz Lipiak, Wojciech Kniołek, Wojciech Suchański

## Wykorzystanie dwutlenku chloru do dezynfekcji i stabilizacji mikrobiologicznej wody na przykładzie sieci wodociągowej w Nowym Targu

Do niedawna sądzono, że współczesne metody uzdatniania wody są wystarczające do eliminacji patogenów jelitowych. W okresie ostatnich 20 lat zarejestrowano wiele epidemii rozprzestrzeniających się drogą wodną, które zostały wywołane przez bakterie jelitowe i pasożytnicze pierwotniaki, takie jak *Giardia intestinalis*, *Entamoeba histolytica*, *Cryptosporidium parvum*, *Clostridium perfringens* czy *Cyclospora cayentanensis*. Dotychczas negatywne wyniki oznaczenia bakterii grupy *coli* uważano za miarodajne potwierdzenie, że woda jest wolna od chorobotwórczych drobnoustrojów jelitowych. Takie podejście jednak musiało ulec zmianie, gdyż podczas wielu epidemii mających źródła w zanieczyszczonej wodzie wykryto cysty czy endospory, przy jednoczesnym braku *Escherichia coli*. Występowanie chorób przenoszonych drogą wodną zależy od wielu czynników, takich jak [1]:

– stopień zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych ściekami,

– warunki atmosferyczne (ulewne deszcze, roztopy, powoździe),

– technologia uzdatniania wody,

– możliwość wtórnego zanieczyszczenia wody uzdatnionej,

– wrażliwość populacji ludzkiej na zakażenie.

Do dezynfekcji wody oraz ograniczenia rozwoju bakterii w sieci wodociągowej bardzo dobrze nadaje się dwutlenek chloru, który jest skutecznym i trwałym utleniaczem stosowanym coraz częściej w technologii uzdatniania wody. Specyficzna reaktywność, jak również silne właściwości bakteriobójcze i utleniające dwutlenku chloru związane są z jego rodnikowym charakterem [2–4]. Wysoka zdolność utleniająca (możliwość przyjęcia 5 elektronów) i charakter rodnikowy powodują jego doskonałe właściwości antibakteryjne w szerokim zakresie pH. Wynika to stąd, że w środowisku zasadowym przepuszczalność błon żywych komórek dla rodników dwutlenku chloru w fazie gazowej jest podwyższona i pozwala na łatwy dostęp do żywych organizmów. Uważa się, że reakcja dwutlenku chloru z aminokwasami jest jednym z procesów dominujących w zwalczaniu bakterii i wirusów [2,5]. Bardzo istotna jest zdolność dwutlenku chloru do utleniania cząsteczek biologicznych i uszkodzenia oraz dyfundowania przez ściany komórkowe [6], zwłaszcza przez ściany

peptydoglikanowe i osłony przetrwalników pochodne kwasu dwupikolinowego tworzących się endospor. Zdolność dezynfekcyjna dwutlenku chloru została wykazana w badaniach zrealizowanych przez Międzynarodowe Centrum Wody w Nancy w 1992 r. Stwierdzono, że stężenie pozostałego dwutlenku chloru rzędu  $0,1 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  ma skuteczność biologiczną odpowiadającą dawce chloru  $0,2 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , przy czasie kontaktu do 72 godz. [7]. Wykazano także, że dwutlenek chloru ma większą trwałość w sieci wodociągowej niż chlor (tab. 1.) [8].

Tabela 1. Procentowa zawartość utleniacza pozostałego w sieci wodociągowej (średnia z 39 punktów pomiarowych) [8]

Parametr, jednostka	Chlor	Dwutlenek chloru
Dawka, $\text{g}/\text{m}^3$	1,6	0,4+0,6
Pozostałość, %	3,0	7,0+8,8

Dla dawek dwutlenku chloru 3-krotnie mniejszych niż chloru, na wyjściu ze stacji uzdatniania stężenie pozostałego dwutlenku chloru jest wyższe niż stężenie wolnego chloru, który ponadto często wymaga dodatkowego dawkowania w sieci wodociągowej. Potencjał redoks dwutlenku chloru jest niższy niż chloru czy ozonu [9]. Powoduje to jego doskonałą stabilność, a więc i przedłużone w czasie działanie biobójcze. Dwutlenek chloru charakteryzuje się dużą skutecznością dezaktywacji licznych gatunków organizmów chorobotwórczych [10]. Ponadto częściowo zostaje on przekształcony w jon chlorynowy ( $\text{ClO}_2^-$ ), który ma właściwości bakteriostatyczne. Dwutlenek chloru jest także szczególnie aktywny wobec *Cryptosporidium parvum* [11,12], pasożyta występującego powszechnie u zwierząt domowych.

### Charakterystyka zaopatrzenia Nowego Targu w wodę

Nowy Targ wraz z okolicami jest zaopatrywany w wodę przez Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji (14,3 km sieci magistralnej i 38,1 km sieci rozdzielczej). Podstawowym źródłem wody dla miasta jest stacja uzdatniania wody „Szaflary” (ok. 5 km powyżej Nowego Targu), uzdatniająca wodę ujmowaną z Białego Dunajca, monitorowaną przez stację osłonową zlokalizowaną 1 km przed ujęciem. SUW „Szaflary” została wykonana na podstawie projektu technicznego opracowanego przez BPBK w Krakowie i oddana do eksploatacji w latach 60. ubiegłego wieku. Ze względu na znaczną zmienność wskaźników ujmowanej wody technologia jej uzdatniania jest stosunkowo rozbudowana. Średnia produkcja wody z SUW „Szaflary” wynosi 7+8 tys.  $\text{m}^3/\text{d}$ . Jakość wody w Białym Dunajcu można scharakteryzować następująco:

Dr inż. D. Lipiak: Brenntag Polska sp. z o.o., Oddział Warszawa, ul. Migdałowa 4/52, 02–796 Warszawa, [dariusz.lipiak@brenntag.pl](mailto:dariusz.lipiak@brenntag.pl)

Mgr inż. W. Kniołek: Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji, ul. Polna 51, 34–400 Nowy Targ, [dyrektor@mzwik.nowytag.pl](mailto:dyrektor@mzwik.nowytag.pl)

Mgr inż. W. Suchański: Brenntag Polska sp. z o.o., ul. J. Bema 21, 47–224 Kędzierzyn-Koźle, [wojciech.suchanski@brenntag.pl](mailto:wojciech.suchanski@brenntag.pl)

– w 1999 r. woda była pozaklasowa ze względu na przekroczone wartości pH i BZT<sub>5</sub> oraz mieściła się w III klasie czystości ze względu na ChZT, zawiesiny ogólne, azot azotowy, fosforany i fosfor ogólny,

– w 2000 r. wartości powyższych wskaźników kwalifikowały wodę do II klasy czystości,

– pod względem bakteriologicznym woda była i pozostaje pozaklasowa,

– w kolejnych latach nie nastąpiła znacząca poprawa jakości wody.

Woda surowa, po sedymentacji wstępnej w piaskowniku na ujęciu, kierowana jest do dwóch ciągów technologicznych, w których prowadzony jest proces koagulacji obejmujący szybkie mieszanie, flokulację i sedymentację. W zależności od mętności ujmowanej wody, do koagulacji wykorzystywany jest siarczan glinu lub chlorek poliglinu, a w okresach wysokiej mętności wody (topnienie śniegu) proces flokulacji wspomagany jest polielektrolitami.

Szybkie mieszanie (2 min) prowadzone jest w okrągłych zbiornikach (śr. 1,7 m, wys. 1,45 m), wyposażonych w mieszadło szybkoobrotowe (100 obr./min), do których pompami membranowymi dawkowy jest koagulant. Flokulacja (ok. 40 min) odbywa się w dwóch prostokątnych komorach reakcji o wymiarach 7,5 m × 3,5 m i wysokości czynnej 3,0 m, wyposażonych w mieszadła mechaniczne, z których woda przepływa do poziomych osadników o szerokości 3 m, długości 50 m i głębokości 3 m, zapewniających czas sedymentacji 2+3 godz. Proces filtracji prowadzony jest na czterech filtrach pospiesznych. Dwa filtry mają złożę żwirowo-piaskowe, a kolejne dwa, po modernizacji i zastosowaniu systemu drenażowego TRITON, wypełnione są złożem piaskowo-antracytowym. Tak uzdatniona woda przepływa do zbiornika wody czystej o pojemności 400 m<sup>3</sup>, a następnie do pompowni, skąd tłoczona jest rurociągiem o średnicy 500 mm do Nowego Targu oraz do zbiorników wody czystej (2 × 700 m<sup>3</sup>), zlokalizowanych na końcu sieci. Woda jest dezynfekowana chlorem gazowym przy pomocy chloratora C-7. Procesowi dezynfekcji poddawana jest woda uzdatniona w zbiorniku wody czystej. Takie rozwiązanie pozwala na zachowanie czasu kontaktu wynoszącego 30+60 min.

W wyniku skażenia wody w Białym Dunajcu na przełomie lutego i marca 2003 r. bakteriami *Clostridium perfringens*, stosowany system dezynfekcji oparty na chlorze gazowym okazał się nieskuteczny. Zwiększenie dawki chloru nie spowodowało zmniejszenia liczby bakterii w wodzie tłoczonyj do sieci wodociągowej. Ze względu na całkowitą nieskuteczność dotychczasowego sposobu dezynfekcji oraz ryzyko związane ze skażeniem wody wodociągowej, MZWiK w Nowym Targu przyjęło do realizacji ofertę firmy Brenntag Polska, polegającą na zastosowaniu dwutlenku chloru jako środka dezynfekcyjnego. Zastosowany generator dwutlenku chloru typu AL-LDOS Oxiperm S C 164-502 o wydajności 500 gClO<sub>2</sub>/h został uruchomiony 18 marca 2003 r. Generator ten stanowi w pełni zautomatyzowany układ do wytwarzania dwutlenku chloru na bazie chlorku sodu i kwasu solnego. Zainstalowana wersja urządzenia przystosowana jest do pracy z roztworami rozcieńczonymi, tj. 7,5% NaClO<sub>2</sub> oraz 9% HCl i zapewnia całkowite bezpieczeństwo eksploatacji.

Zaletą zastosowanego generatora jest szybki i łatwy montaż, nieskomplikowana obsługa oraz wysoka wydajność, przy

niewielkich rozmiarach. Wszystkie elementy urządzenia są zamontowane na płycie z tworzywa sztucznego i – oprócz prac przyłączeniowych – jego instalacja nie wymagała robót budowlanych i adaptacyjnych. Część urządzenia odpowiedzialna za wytwarzanie stężonego roztworu dwutlenku chloru jest umieszczona w hermetycznej obudowie wyposażonej w czujniki dwutlenku chloru i automatyczny system odsysający jego opary oraz wyłączający generator w wypadku utraty szczelności. Roztwory chemikaliów magazynowane są w dwóch zbiornikach przy generatorze o pojemności 200 dm<sup>3</sup> każdy. Zbiorniki umieszczone zostały na tacach zabezpieczających przed rozlaniem. Napełnianie zbiorników następuje poprzez przepompownie roztworów roboczych ręczną pompką chemoodporną z pojemników o pojemności 30 dm<sup>3</sup>, w których są dostarczane przez firmę Brenntag Polska. Ponieważ chemikalia niezbędne do wytwarzania dwutlenku chloru nie stwarzają zagrożenia dla środowiska, generator dwutlenku chloru wraz z zapasem środków chemicznych (ok. 600 kg) został zainstalowany w istniejącej chlorowni. Generator AL-LDOS Oxiperm S C 164-502 został uruchomiony w trybie pracy ręcznej, co było możliwe ze względu na praktycznie stałą wydajność SUW „Szaflary”. Ponieważ docelowo przewidziane jest zainstalowanie urządzenia pracującego na roztworach stężonych, takie rozwiązanie – traktowane jako przejściowe – uznano za dopuszczalne. Wodny roztwór dwutlenku chloru o stężeniu 4 gClO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> wprowadzany jest zaworem dawkującym do rurociągu wody czystej po filtrach pospiesznych. Woda wraz z dwutlenkiem chloru wpływa do zbiornika wody czystej, który zapewnia czas kontaktu 30+60 min. Tak uzdatniona woda tłoczona jest następnie do sieci wodociągowej Nowego Targu.

### **Efekty zastosowania dwutlenku chloru do dezynfekcji wody w Nowym Targu**

Przeprowadzone w końcu lutego 2003 r. badania bakteriologiczne na obecność w wodzie form przetrwalnikowych wykazały w wielu punktach sieci wodociągowej kolonie *Clostridium perfringens* w liczbie 12+14 jtk/100 cm<sup>3</sup>. Wskaźnik ten utrzymał się pomimo zwiększonej dawki chloru i w ciągu tygodnia osiągnął wartości 14+35 jtk/100 cm<sup>3</sup> w różnych punktach poboru próbek wody. Przeprowadzone badania wody surowej na ujęciu w Szaflarach wykazały w początkowej fazie skażenia obecność kolonii sięgającą 60 jtk/100 cm<sup>3</sup>. W szczytowym okresie (w czwartym tygodniu od wykrycia skażenia) zanotowano na ujęciu wody wskaźnik powyżej 370 bakterii przetrwalnikowych w 100 cm<sup>3</sup> wody. Prowadzony równolegle monitoring Białego Dunajca wykazał wysoki stopień skażenia wody koloniami bakterii *Clostridium perfringens*, osiągający w szczytowym momencie 18 tys. jtk/100 cm<sup>3</sup>. Tak gwałtowne zwiększenie liczebności form przetrwalnikowych *Clostridium perfringens* najprawdopodobniej było związane z roztopami, które towarzyszyły wyjątkowo słonecznej wiosnie oraz – jak wykazała wykonana później analiza termowizyjna – z zanieczyszczeniem wód Dunajca. Na obszarze powiatu Nowy Targ wykryto liczne nielegalne punkty zrzuć ścieków bytowo-gospodarczych oraz z hodowli zwierząt. Pojawiały się też oskarżenia pod adresem oczyszczalni ścieków w Zakopanem, która odprowadza ścieki w górnym biegu Białego Dunajca. Brak rzetelnych informacji na temat skażenia wody *Clostridium perfringens* wpływał negatywnie na

odbiór decyzji podjętych przez MZWiK w Nowym Targu. Początkowo jako wstępny utleniacz (przed koagulacją) zastosowano ozon ( $3,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ ). Miał on jednak zbyt krótkotrwałe działanie w czasie (czas ochrony maks. 1,5 min), aby zdezynfekować skażoną sieć wodociągową oraz chronić bakteriologicznie wodę podawaną do sieci. W tym wypadku negatywną cechą ozonu jako utleniacza jest dzielenie złożonych związków organicznych na mniej złożone, a tym samym dostarczanie łatwiej przyswajalnego substratu dla mikroorganizmów, występujących w sieci wodociągowej.

W drugim tygodniu od decyzji o zakazie używania wody produkowanej przez wodociągi zdecydowano o użyciu dwutlenku chloru jako środka dezynfekcyjnego. Dawkę dwutlenku chloru oszacowano w oparciu o przeprowadzone w 2000 r. przez firmę ATOFINA badania zapotrzebowania wody na ten utleniacz. Jednocześnie uzyskano zgodę Powiatowej Stacji Sanitarnej-Epidemiologicznej w Nowym Targu oraz Zakładu Higieny Komunalnej w Warszawie na zastosowanie dawki dwutlenku chloru sięgającej  $1,6 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Początkowo zastosowano dawkę  $0,6 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ , osiągając w ciągu sześciu godzin całkowite usunięcie kolonii ( $60 \text{ jtk}/100 \text{ cm}^3$ ) *Clostridium perfringens* ze zbiornika wody czystej znajdującego się na terenie SUW „Szaflary”. W ciągu trzech następnych dób stosując dawkę na poziomie  $1,2+1,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  całkowicie usunięto przetrwalniki laseczki zgorzeli gazowej z wody znajdującej się w sieci wodociągowej Nowego Targu. Cztery doby po zastosowaniu dwutlenku chloru Powiatowa Stacja Sanitarnej-Epidemiologiczna wyraziła zgodę na dopuszczenie wody do spożycia. W ósmej dobie dawkowania dwutlenku chloru, przy wskaźniku 370 kolonii bakterii w  $100 \text{ cm}^3$  wody dopływającej do stacji, stosując dawkę dwutlenku chloru  $0,87 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  i dawkę chloru  $0,44 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , uzyskano całkowitą dezaktywację bakterii *Clostridium perfringens* w wodzie tłoczonyj do sieci.

Ze względu na potencjalną możliwość wtórnego skażenia wody kontynuowano dawkowanie dwutlenku chloru, zmniejszając stopniowo jego dawkę w ciągu dwóch miesięcy do  $0,4+0,6 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Dawka ta była w zupełności wystarczająca do ochrony sieci wodociągowej i stabilizacji biologicznej produkowanej wody. Po upływie 24 dób od rozpoczęcia dawkowania dwutlenku chloru przeprowadzono oznaczenie jego pozostałego stężenia w wodzie w różnych punktach sieci wodociągowej Nowego Targu. Badania te pozwoliły na określenie zarówno stopnia zaniku, jak i rozkładu przestrzennego obecności dwutlenku chloru w wodzie w różnych punktach sieci wodociągowej. Obecność śladowych ilości dwutlenku chloru świadczyła o bakteriologicznej stabilizacji badanej wody (tab. 2).

Przykładowe stężenie środków dezynfekcyjnych w wodzie na wyjściu ze stacji wynosiło odpowiednio: dla dwutlenku chloru –  $0,784 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  i dla chloru –  $0,434 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ . Należało oczekiwać największych stężeń dwutlenku chloru w punktach sieci najbliższych stacji. Wyniki analiz potwierdziły te oczekiwania. Śladowe ilości dwutlenku chloru w punktach poboru bliższych magistrali oraz hydroforni były wyższe niż na końcówkach sieci. Pozwala to stwierdzić, że rozkład stężeń dwutlenku chloru w wodzie wodociągowej był zgodny z oczekiwaniami. Dość wysokie stężenie pozostałego dwutlenku chloru ( $0,069 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ ) w pobliżu zbiorników wody czystej potwierdziło, że proces dezynfekcji sieci wodociągowej został w pełni przeprowadzony.

Tabela 2. Stężenie dwutlenku chloru w wodzie wodociągowej

Punkt poboru próbki wody	Dwutlenek chloru $\text{gClO}_2/\text{m}^3$
Hydrofornia, ul. Szaflarska	0,129
HarDrob, ul. Harcerska	0,079
Stara oczyszczalnia ścieków, ul. Polna	0,045
Szpital, oddział ginekologii	0,008
Sklep PSS, Kwaniec	0,069
Miejski Ośrodek Kultury, al. Tysiąclecia	0,116
Sklep ogólnospżywczy, ul. Kolejowa	0,006
Pracownia PSSE, al. Jana Kazimierza	0,016
Dyrekcja PSSE, ul. Szaflarska	0,151
Szkoła Podstawowa nr 5, ul. Orkana	0,060

### Podsumowanie

Podczas skażenia wód Białego Dunajca bakteriami *Clostridium perfringens* w lutym/marcu 2003 r. dwutlenek chloru okazał się bardzo skutecznym środkiem dezynfekcyjnym. Nie tylko wyeliminował skażenie wody, lecz także zapewnił efektywną ochronę sieci wodociągowej w Nowym Targu przed ponownym skażeniem.

### LITERATURA

1. E. LONC i in.: Parazytologia w ochronie środowiska i zdrowia. Volumed, Wrocław 2001.
2. W. J. MASSCHELEIN: Chlorine Dioxide: Chemistry and Impact of Oxychloride Compounds. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1979.
3. G. GORDON, R. G. KIEFFER, D. H. ROSENBLATT: The Chemistry of Chlorine Dioxide. Prog. Inorganic Chem., 15, 201, John Wiley & Sons, New York 1972.
4. D. H. ROSENBLATT: Chlorine Dioxide Chemical and Physical Properties. Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials. Ozone Press Int., Cleveland 1978.
5. W. J. MASSCHELEIN: Unit Process in Drinking Water Treatment. Marcel Dekker Inc., New York 1980.
6. J. MAĆKIEWICZ, A. M. DZIUBEK, J. CZARNIECKA: Zapotrzebowanie na dwutlenek chloru w uzdatnianiu wód infiltracyjnych. Ochrona Środowiska, 2003, nr 1, ss. 9–12.
7. Etude du dioxyde de chlore comme post-desinfectant en reseau de distribution. Etude NANCIE, mars à août 1992.
8. M. DERNAT, M. POUILLOT: Action du dioxyde de chlore en préoxydation et en desinfection. Journée CHA AGHTM, 1992, Vol. 22, No. 10.
9. M. DORE: Chimie des oxydants et traitement des eaux. Lavoisier, Paris 1989.
10. V. PARFANT, P. ZYDOWICZ, D. LIPIAK, W. J. MASSCHELEIN: Charakterystyka  $\text{ClO}_2$  jako czynnika utrzymującego stabilność bakteriologiczną wody pitnej. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”, PZITS, Poznań–Gdańsk 2002, ss. 351–593.
11. C. WHITE: Handbook of Chlorination. John Wiley & Sons, 1999.
12. R. F. GORDON *et al.*: Proc. 2nd Symp. "ClO<sub>2</sub> et desinfection", Paris 1999, pp. 71–79.

**Lipiak, D., Kniotek, W., Suchański, W. Chlorine Dioxide as a Disinfectant Stabilizing Potable Water: A Case Study. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 61–64.**

**Abstract:** The performance of chlorine dioxide as a disinfectant was investigated in the water-pipe network of Nowy Targ, which is a municipality of 34 thousands inhabitants in the south of Poland. This disinfectant enables an efficient control of protozoa, bacteria, viruses, algae and resting spores that might be present in the water-pipe network, and in many instances is

more efficient than chlorine, UV, chloramines or ozone. The object under study is fed by the riverine water intake (Biały Dunajec) in Szaflary. The application of chlorine dioxide as a disinfectant to the treatment of potable water for the city of Nowy Targ was found to be effective even during episodes of riverine water contamination with the bacterial strain *Clostridium perfringens*.

**Keywords:** *Clostridium perfringens*, chlorine dioxide, water disinfection.