

Agnieszka Włodyka-Bergier, Tomasz Bergier

Badania wpływu promieniowania nadfioletowego na stabilność mikrobiologiczną wody

Zadaniem przedsiębiorstw wodociągowych jest między innymi dostarczanie do odbiorców wody o dobrej jakości, spełniającej wymagania określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2007 r. (wraz ze zmianą z 2010 r.). Kombinacja procesów jednostkowych stosowanych w układach technologicznych oczyszczania wody powinna zapewnić nie tylko usunięcie zanieczyszczeń obecnych w ujmowanej wodzie do wartości dopuszczalnych, ale także zapewnić taką jej jakość, aby mogła być ona bezpiecznie transportowana systemem dystrybucji do wszystkich odbiorców. Wtórne zanieczyszczenie wody, jej reakcje z materiałami, z jakich zbudowane są sieć, instalacje i urządzenia wodociągowe, a także procesy biologiczne oraz wzajemne oddziaływanie poszczególnych składników wody, to główne czynniki stanowiące zagrożenie jakości wody w systemie dystrybucji. Procesy biologiczne przebiegające w wodzie transportowanej siecią wodociągową mogą być przyczyną zagrożeń higienicznych (wzrost mikroorganizmów), organoleptycznych (nieprzyjemny smak i zapach) oraz technicznych (korozja) [1, 2]. Procesy te można kontrolować, dawkując chemiczne środki dezynfekcyjne w takich ilościach, żeby ich pozostałość chroniła przed wtórnym rozwojem mikroorganizmów zapewniając jednocześnie stabilność biologiczną wody [1]. Ten rodzaj stabilności można zdefiniować jako brak zdolności wody (lub materiałów będących z nią w kontakcie) do wspierania wzrostu mikroorganizmów przy braku środka dezynfekcyjnego w wodzie [1, 3]. Jednym z głównych czynników decydujących o stabilności mikrobiologicznej wody są związki organiczne. Z tego też względu zapewnienie wysokiego stopnia usunięcia związków organicznych, mogących być pożywką dla mikroorganizmów w czasie transportu wody, jest bardzo dużym wyzwaniem. Nie każdy związek organiczny może być jednak asymilowany przez bakterie, ale tylko te o małej masie cząsteczkowej, które na potrzeby oceny jakości wody pod względem jej stabilności mikrobiologicznej klasyfikuje się jako biodegradowalny i asymilowalny węgiel organiczny [1, 3]. Do procesów jednostkowych skutecznie usuwających związki organiczne o małej masie cząsteczkowej zalicza się przede wszystkim koagulację, filtrację powolną oraz adsorpcję na węglu aktywnym [4, 5]. Niektóre procesy stosowane w stacjach oczyszczania wody mogą powodować degradację związków organicznych o większej masie cząsteczkowej (nieдоступnych dla mikroorganizmów) do związków biodegradowalnych. Do tych procesów należą utlenianie

chemiczne (np. ozonowanie [5]) oraz – jak pokazują liczne badania – naświetlanie promieniami nadfioletowymi (UV), których działanie powoduje zwiększenie udziału związków biodegradowalnych i hydrofilowych oraz zmniejszenie masy cząsteczkowej związków organicznych [6, 7].

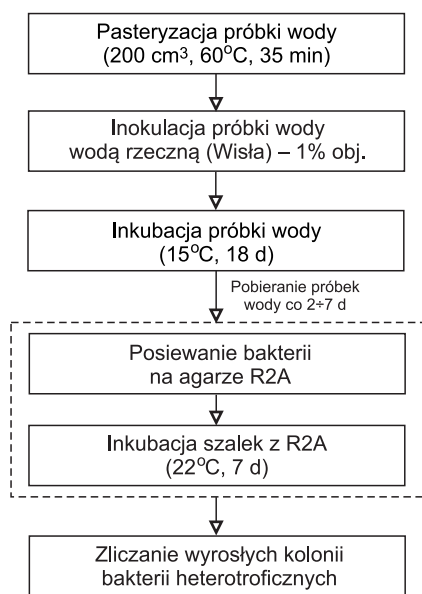
Promieniowanie UV jest bardzo dobrym dezynfektantem, powoduje skuteczną inaktywację mikroorganizmów, nawet tych opornych na działanie chloru, takich jak należących do rodzajów *Cryptosporidium* i *Giardia* [8–10]. Zastosowanie promieniowania UV w sekwencji z chlorowymi środkami dezynfekcyjnymi jest bardziej skuteczne w usuwaniu mikroorganizmów niż stosowanie tylko lamp UV czy chloru [11]. Badania niektórych autorów pokazują jednak, że zastosowanie promieniowania UV do dezynfekcji wody może sprzyjać wtórnemu skażeniu mikrobiologicznemu wody. Badania prowadzone na modelowym systemie dystrybucji pokazały, że w przypadku zastosowania promieniowania UV do dezynfekcji wody biofilm był bardziej czuły (w porównaniu do próbki kontrolnej, nienaświetlanej) na dopływ związków organicznych, co wskazuje na powstawanie nowych komórek mikroorganizmów [12]. W innych badaniach prowadzonych na próbkach wody dezynfekowanej sekwencją UV–preparat chlorowy wykazano, że przy niewielkich ilościach chloru bakterie *Escherichia coli* przeżywały, co w przypadku zastosowania samego chlorowania nie miało miejsca [13].

Jest wiele metod oceny stabilności mikrobiologicznej wody, jednak najczęściej stosuje się oznaczanie zawartości biodegradowalnego lub asymilowalnego węgla organicznego [1, 3, 14]. W badaniach przedstawionych w niniejszym artykule zastosowano metodę bezpośredniej oceny biostabilności wody, polegającą na obserwacji potencjału wzrostu mikroorganizmów w wodzie zaszczerpionej bakteriami heterotroficznymi [15, 16]. Badaniom poddano wodę nieoczyszczoną oraz wodę po ozonowaniu w stacji wodociągowej „Raba” w Krakowie. W warunkach laboratoryjnych próbki wody naświetlano niskociśnieniową lampą UV różnymi dawkami promieniowania. Po procesie naświetlania oceniano potencjał rozwoju bakterii heterotroficznych oraz przyrost liczby tych bakterii w czasie.

Materiały i metody

Badaniom poddano próbki wody nieuzdatnionej (woda surowa) oraz po procesie ozonowania (woda ozonowana) pobrane z zakładu oczyszczania wody „Raba”, zaopatrującego Kraków w wodę do picia. Po przywiezieniu do laboratorium próbki wody były przechowywane w temperaturze 4°C nie dłużej niż 24 h. Zarówno próbki wody surowej, jak i ozonowanej naświetlano monochromatyczną lampą

UV TNN 15/32 firmy Heraeus, stosując dawki promieniowania równe 400 J/m^2 , 1860 J/m^2 i 10000 J/m^2 . Próbkę nie-naświetloną (kontrolną) oraz po naświetlaniu promieniami UV poddano procedurze oceny stabilności mikrobiologicznej. Badanie biostabilności wody wykonano według metody zalecanej w pracach [15, 16]. Stabilność mikrobiologiczną wody oceniano wprost – na podstawie obserwacji wzrostu bakterii heterotroficznych (HGR – heterotrophic bacteria growth). Obserwacje te prowadzono w czasie do 18 d, w próbkach wody zaszczerpionych mikroorganizmami pochodzącymi z wody rzecznej (Wisła), inkubowanych w szklanych butelkach w temperaturze 15°C . Co kilka dni pobierano próbki wody i zaszczerpiano je metodą posiewu węgelnego na agarze odżywczym R2A. Zaszczepione płytki z agarem inkubowano w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 7 d, po czym za pomocą licznika kolonii bakterii zliczano wyrosłe jednostki kolonii (jtk) bakterii heterotroficznych. Schemat procedury prowadzenia eksperymentu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat procedury oceny stabilności mikrobiologicznej wody

Fig. 1. Scheme of water microbial stability evaluation procedure

W pobranych próbkach wody, przed oraz po naświetlaniu promieniami UV, oznaczono zawartość azotu organicznego oraz rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), a także obliczono wartość absorbancji właściwej w nadfioletcie (SUVA) (stosunek absorbancji w UV do RWO) [17].

Dyskusja wyników badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki oznaczeń azotu organicznego, rozpuszczonego węgla organicznego oraz wartości wskaźnika SUVA przed i po naświetlaniu wody różnymi dawkami monochromatycznego promieniowania UV.

Podczas naświetlania promieniami nadfioletowymi następuje z jednej strony mineralizacja związków organicznych, co skutkuje zmniejszeniem zawartości węgla organicznego w wodzie, a z drugiej – zjawisko nitracji związków organicznych [18] powoduje zwiększenie ilości azotu organicznego wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Opisane zjawiska zaobserwowano zarówno w przypadku próbki wody nie poddanej oczyszczaniu, jak i próbki wody po ozonowaniu. Ponieważ ozon jest silnym utleniaczem

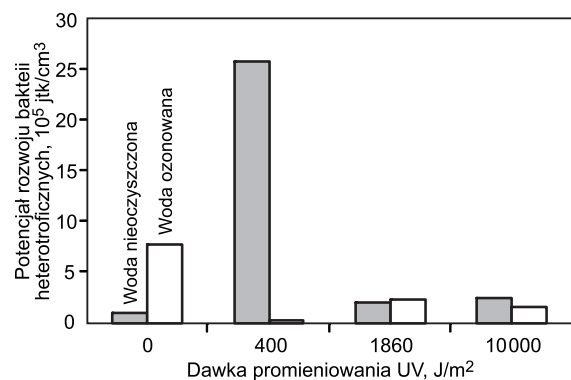
Tabela 1. Wpływ dawki promieniowania UV na jakość wody niepoddanej oczyszczaniu oraz poddanej ozonowaniu

Table 1. UV dose effect on the raw water and ozonated water quality

| Próbka | Dawka UV J/m^2 | Azot org. gN/m^3 | RWO gC/m^3 | SUVA $\text{m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|--|
| Woda nieoczyszczona | 0 | 0,06 | 3,09 | 2,848 |
| | 400 | 0,13 | 1,61 | 5,921 |
| | 1860 | 0,21 | 1,08 | 5,711 |
| | 10000 | 0,33 | 0,73 | 8,890 |
| Woda ozonowana | 0 | 0,09 | 1,90 | 5,506 |
| | 400 | 0,24 | 1,77 | 2,122 |
| | 1860 | 0,32 | 1,37 | 2,624 |
| | 10000 | 0,36 | 0,81 | 5,180 |

i związki organiczne w wodzie zostały już w części utlenione, dlatego w próbce po ozonowaniu zjawiska te wystąpiły z mniejszą intensywnością.

Do oceny wpływu promieniowania nadfioletowego na stabilność mikrobiologiczną próbek wody wykorzystano maksymalną wartość potencjału wzrostu bakterii heterotroficznych (HGR_{maks}) w analizowanym czasie inkubacji [16]. Liczba HGR_{maks} określa potencjał wzrostu bakterii w danej próbce wody, a więc jej podatność na rozwój mikroorganizmów. Na rysunku 2 przedstawiono wartość potencjału HGR próbek wody niepoddanej oczyszczaniu oraz poddanej ozonowaniu, naświetlanych różnymi dawkami promieniowania UV.



Rys. 2. Wpływ dawki promieniowania UV na potencjał rozwoju bakterii heterotroficznych

Fig. 2. UV dose effect on the growth potential of heterotrophic bacteria

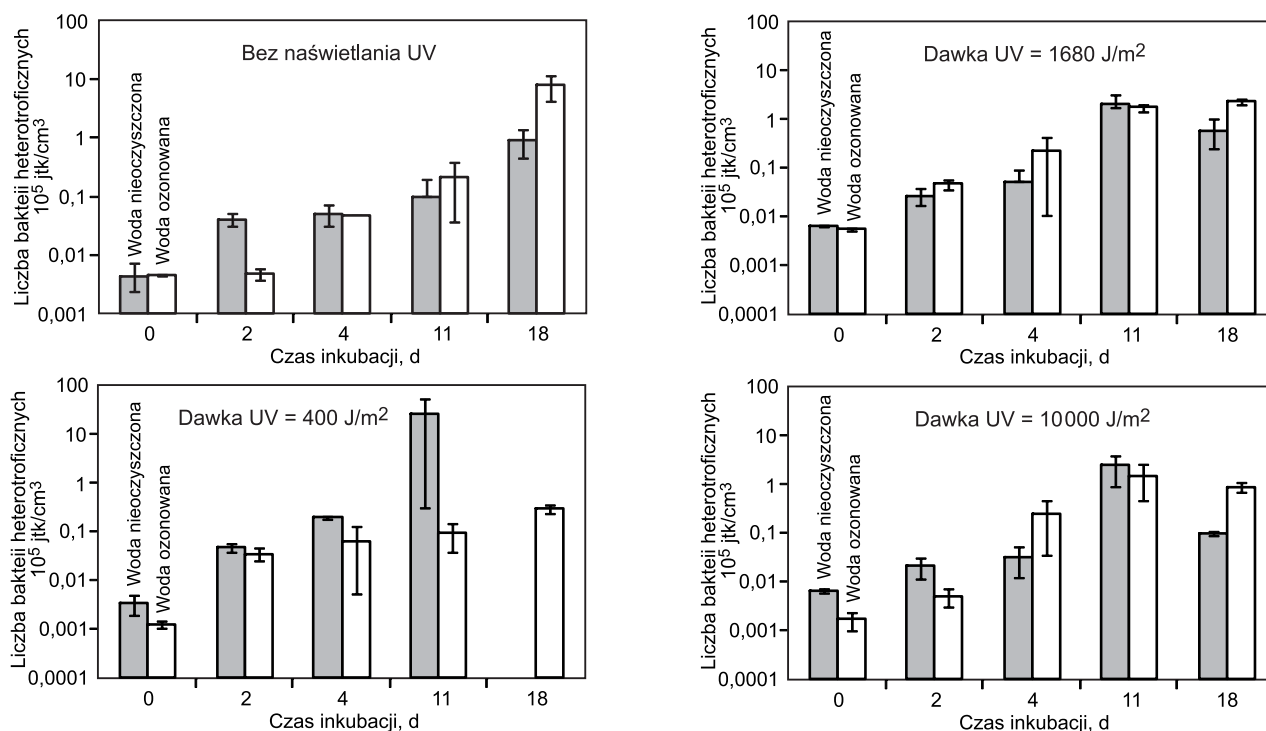
Maksymalną liczbę bakterii heterotroficznych, wynoszącą 2565000 jtk , zaobserwowano w próbce wody nie poddanej oczyszczaniu, naświetlanej dawką promieniowania UV równą 400 J/m^2 , stosowaną podczas oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia. Maksymalna liczba bakterii w tej próbce wody była prawie 29-krotnie większa niż w próbce kontrolnej (nie-naświetlanej) oraz 12,5- i 10,5-krotnie większa niż w próbce wody nieoczyszczonej naświetlanej dawkami równymi odpowiednio 1860 J/m^2 i 10000 J/m^2 . Oznacza to, że dawka 400 J/m^2 była na tyle mała, że nie spowodowała istotnej mineralizacji związków organicznych, lecz ich degradację do form łatwiej przyswajalnych przez mikroorganizmy. Większe dawki promieniowania UV spowodowały zmniejszenie zawartości związków organicznych, stąd też mniejszy był potencjał HGR w przypadku próbek naświetlanych większymi dawkami promieniowania UV. Nieco inaczej kształtowała się liczba

bakterii w próbce wody ozonowanej. Maksymalną liczbę bakterii heterotroficznych, wynoszącą 774200 jtk, zaobserwowano w próbce nie poddanej działaniu promieni nadfioletowych. Naświetlanie próbki wody ozonowanej ogólnie spowodowało zmniejszanie wartości wskaźnika HGR wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV. Wartość wskaźnika HGR_{maks} w przypadku wody ozonowanej była ponad 3-krotnie mniejsza niż w przypadku wody nieoczyszczonej, naświetlonej dawką 400 J/m².

Do oceny stabilności mikrobiologicznej wody wykorzystuje się maksymalną wartość wzrostu bakterii w długim czasie obserwacji. Jednak biorąc pod uwagę czas transportu wody w systemie dystrybucji, obserwacja wzrostu mikroorganizmów w czasie, a szczególnie w pierwszych dniach, ma zasadnicze znaczenie w praktyce wodociągowej. Na rysunku 3 przedstawiono liczbę bakterii heterotroficznych wyrosłych w czasie do 18 d w próbkach wody nieoczyszczonej oraz wody po ozonowaniu, naświetlanych dawką promieniowania UV z zakresu od zera do 10000 J/m². Na wykresach zastosowano skalę logarymiczną ze względu na bardzo duże różnice w liczebności kolonii bakterii w poszczególnych próbkach.

W próbkach nienaświetlanych liczba bakterii w wodzie nieoczyszczonej oraz wodzie ozonowanej, oznaczona w dniu rozpoczęcia doświadczenia, wynosiła odpowiednio 434 jtk i 455 jtk. W wodzie nieoczyszczonej, po dość silnym wzroście liczby mikroorganizmów w 2. dobie inkubacji (4048 jtk), w pozostałym czasie badań przyrost liczby mikroorganizmów był już niewielki. W 18. dobie inkubacji zaobserwowano największy wzrost liczby mikroorganizmów – liczba bakterii heterotroficznych w próbce wynosiła 90000 jtk i była 207-krotnie większa od liczby bakterii w początkowym czasie inkubacji. W przypadku próbki wody ozonowanej, od początku obserwowano stały wzrost liczby bakterii w czasie – w 18. dobie inkubacji liczba kolonii bakterii zwiększyła się do 774200 jtk (1702-krotnie

wzrost). Naświetlanie próbki wody nieoczyszczonej dawką 400 J/m² spowodowało gwałtowny przyrost liczby bakterii do 11. doby obserwacji (od 354 jtk do 2565000 jtk), natomiast w 18. dobie inkubacji nie wyhodowano żadnej kolonii bakterii. Najprawdopodobniej do 18. doby cała dostępna dla mikroorganizmów ilość związków organicznych została przez nie zużyta. W przypadku naświetlanej wody ozonowanej, w 2. dobie inkubacji zaobserwowano wyraźny wzrost liczby bakterii, natomiast w kolejnych dniach eksperymentu wzrost ten był już niewielki (znacznie mniejszy niż w przypadku próbki nienaświetlanej). W przypadku zastosowania dawki promieniowania UV równej 1860 J/m², woda nieoczyszczonej i woda ozonowana wykazywały się podobną stabilnością mikrobiologiczną w czasie. Do 11. doby eksperymentu obserwowano stały przyrost liczby mikroorganizmów heterotroficznych do wartości 205000 jtk (woda nieoczyszczonej) i 170000 jtk (woda ozonowana). W 18. dobie inkubacji wody nieoczyszczonej nastąpiło zmniejszenie liczby bakterii heterotroficznych (do 55000 jtk), natomiast w próbce wody ozonowanej stwierdzono ich dalszy wzrost (do 230000 jtk). Dopiero po zastosowaniu dawki promieniowania równej 10000 J/m², w 18. dobie inkubacji zaobserwowano spadek liczby bakterii w próbce wody ozonowanej. Z przedstawionych badań wynika, że kombinacja ozonowania i naświetlania próbki wody promieniami nadfioletowymi znacznie poprawiła stabilność mikrobiologiczną wody w porównaniu do próbki tylko ozonowanej. Stabilność mikrobiologiczna wody nieoczyszczonej naświetlanej dawką UV równą 400 J/m² była znacznie gorsza w porównaniu do wody ozonowanej naświetlanej taką samą dawką. Woda ozonowana naświetlana dawką 400 J/m² okazała się najbardziej stabilna mikrobiologicznie. W przypadku zastosowania większych dawek promieniowania nadfioletowego nie stwierdzono dużych różnic w stabilności mikrobiologicznej wody niepoddanej oczyszczaniu i wody ozonowanej.



Rys. 3. Liczebność bakterii heterotroficznych w próbce wody niepoddanej oczyszczaniu oraz wodzie poddanej ozonowaniu po różnym czasie inkubacji, zależnie od dawki promieniowania UV

Fig. 3. The numbers of heterotrophic bacteria in a raw and ozonated water sample as a function of UV dose following different incubation periods

Podsumowanie

Przedstawione badania wykazały, że utlenianie związków organicznych zarówno w przypadku zastosowania w technologii uzdatniania wody ozonowania, jak i promieniowania nadfioletowego może prowadzić do pogorszenia stabilności mikrobiologicznej wody. Dynamika wzrostu bakterii w próbkach naświetlanych i ozonowanych była różna. W próbkach wody poddanej naświetlaniu następował szybki i gwałtowny przyrost liczby mikroorganizmów, maksymalnie do 11. doby inkubacji, natomiast w próbkach wody ozonowanej liczba bakterii przyrastała aż do ostatniego dnia obserwacji.

Woda niepoddana procesom oczyszczania, naświetlana dawką 400 J/m^2 , powszechnie stosowaną w dezynfekcji wody, była znacznie mniej stabilna mikrobiologicznie niż woda poddana ozonowaniu. Zwiększenie dawki promieniowania nadfioletowego zarówno w przypadku wody nieoczyszczonej, jak i ozonowanej, najprawdopodobniej ze względu na mineralizację związków organicznych, powodowało zmniejszenie potencjału rozwoju bakterii heterotroficzych, a więc zwiększenie stabilności mikrobiologicznej wody.

Badania zrealizowano w Katedrze Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie z funduszu badań statutowych nr 11.11.150.008.

LITERATURA

1. D. van der KOOIJ: Biological stability: A multidimensional quality aspect of treated water. *Water, Air, and Soil Pollution* 2000, Vol. 123, pp. 25–34.
2. H. SUN, B. SHI, Y. BAI, D. WANG: Bacterial community of biofilms developed under different water supply conditions in a distribution system. *Science of the Total Environment* 2014, Vol. 472, pp. 99–107.
3. M. POLANSKA, K. HUYSMAN, C. KEER: Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 2259–2266.
5. G. WEN, J. MA, T. HUANG, T. EGLI: Using coagulation to restrict microbial re-growth in tap water by phosphate limitation in water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2014, Vol. 280, pp. 348–355.
6. B. M. YANG, J. K. LIU, C. C. CHIEN, R. Y. SURAMPALLI, C. M. KAO: Variations in AOC and microbial diversity in an advanced water treatment plant. *Journal of Hydrology* 2011, Vol. 409, pp. 225–235.
7. W. LIU, Z. ZHANG, X. YANG, Y. XU, Y. LIANG: Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. *Science of the Total Environment* 2012, Vol. 414, pp. 576–584.
8. Y. CHOI, Y.-J. CHOI: The effects of UV disinfection on drinking water quality in distribution systems. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 115–122.
9. B. LYON, A. DOTSON, K. LINDEN, H. WEINBERG: The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment. *Water Research* 2012, Vol. 46, pp. 4653–4664.
10. J. KOIVUNEN, H. HEINONEN-TANSKI: Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Research* 2005, Vol. 39, 1519–1526.
11. W. HIJNEN, E. BEERENDONK, G. MEDEMA: Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research* 2006, Vol. 40, pp. 3–22.
12. J. L. RAND, R. HOFMANN, M. Z. B. ALAM, C. CHAURET, R. CANTWELL, R. C. ANDREWS, G. A. GAGNON: A field study evaluation for mitigating biofouling with chlorine dioxide or chlorine integrated with UV disinfection. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 1939–1948.
13. N. POZOS, K. SCOW, S. WUERTZ, J. DARBY: UV disinfection in a model distribution system: Biofilm growth and microbial community. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 3083–3091.
14. H. MURPHY, S. PAYNE, G. GAGNON: Sequential UV- and chlorine-based disinfection to mitigate *Escherichia coli* in drinking water biofilms. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 2083–2092.
15. Q. WANG, T. TAO, K. XIN: Experimental study using the dilution incubation method to assess water biostability. *Journal of Environmental Sciences* 2014, Vol. 26, pp. 1994–2000.
16. M. LEHTOLA, I. MIETTINEN, T. VARTIAINEN, T. MYLLYKANGAS, P. MARTIKAINEN: Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 7, pp. 1635–1640.
17. M. LEHTOLA, I. MIETTINEN, T. VARTIAINEN, P. RANTAKOKKO, A. HIRVONEN, P. MARTIKAINEN: Impact of UV disinfection on microbially available phosphorus, organic carbon and microbial growth in drinking water. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 1065–1070.
18. A. WŁODYKA-BERGIER, M. RAJCA, T. BERGIER: Removal of halogenated by-products precursors in photocatalysis process enhanced with membrane filtration. *Desalination and Water Treatment* 2014, Vol. 52, No. 19–21, pp. 3698–3707.
19. K. G. LINDEN, A. D. DOTSON, H. S. WEINBERG, B. LYON, W. A. MITCH, A. SHAH: Impact of UV Location and Sequence on By-Product Formation. Water Research Foundation, Washington 2012.

Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. Studies of the Influence of UV Irradiation on Drinking Water Microbial Stability. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 4, pp. 47–50.

Abstract: Application of UV radiation for water disinfection becomes more and more popular in Polish treatment plants that supply drinking water. UV disinfection is often sequentially coupled with chemical disinfection to prevent secondary growth of bacteria in water distribution systems. However, there are cases where directly after the UV disinfection water is pumped into a distribution system, without any additional chemical protection. The article presents results of the research on the influence of UV radiation on variations in water microbial stability in the distribution system supplied by Raba water treatment plant. Water samples were irradiated in laboratory conditions in

the photochemical reactor (Heraeus) with the UV low-pressure lamp TNN 15/32. The UV doses of 400 J/m^2 , 1860 J/m^2 and $10,000 \text{ J/m}^2$ were applied. Water microbial stability was determined on the basis of heterotrophic bacteria growth rate in the period of up to 18 days. An analysis of the results demonstrated that UV radiation could adversely affect water microbial stability in distribution systems. The highest number of heterotrophic bacteria, over three-times higher compared to a purely ozonated sample, was recorded in the water sample irradiated with 400 J/m^2 . Higher doses of UV radiation as well as ozone/UV sequence improved water microbial stability, most likely due to organic matter mineralization.

Keywords: Tap water, water treatment, disinfection, organic matter, water stability.