

Andrzej Jodłowski

Usuwanie fitoplanktonu w procesach uzdatniania wód powierzchniowych

Wiele dużych krajowych systemów wodociągowych funkcjonuje w oparciu o wodę pobieraną ze zbiorników zaporowych (Goczałkowice, Czaniec, Dobczyce, Zalew Zegrzyński, Zalew Sulejowski itp.). Stały wzrost zawartości mineralnych związków odżywczych w wodach zasilających te zbiorniki, spowodowany doprowadzaniem ścieków komunalnych i przemysłowych oraz spływem składników nawozowych z pól uprawnych, prowadzi do eutrofizacji ich wód. Przeciwdziałanie nadmiernemu rozwojowi planktonu w wodach o podwyższonej żyzności jest praktycznie bardzo trudne. Ponieważ masowy rozwój fitoplanktonu następuje w warunkach zwiększonych stężeń fosforu i azotu w środowisku wodnym, podejmuje się próby ograniczenia dopływu tych biogenów. Jeżeli przyczyną eutrofizacji są ścieki ze źródeł punktowych, to można je np. doprowadzać do innych odbiorników lub też stosować trójstopniowe oczyszczanie. Jednak część źródeł zanieczyszczeń pozostaje praktycznie poza możliwościami technicznymi w zakresie ograniczania ich emisji, np. nie jest możliwe zmniejszanie stężenia związków biogennych w opadach atmosferycznych i wodach gruntowych.

Wobec stałej bariery ekonomicznej w zakresie ograniczania dopływu związków biogennych do wód powierzchniowych, zakłady wodociągowe muszą rozwiązywać problem usuwania organizmów planktonowych z wody na drodze stosowania odpowiednich metod uzdatniania. Pewną możliwość zwalczania organizmów uciążliwych dla stacji wodociągowych stwarza miedziowanie zbiorników. Uważa się jednak, że jest to sposób kosztowny, o ograniczonym zakresie działania, a jego efekty są krótkotrwałe. Wprowadzenie wstępnego chlorowania jako procesu poprzedzającego koagulację ułatwiło w znacznym stopniu eliminację organizmów planktonowych. Czynnikiem ograniczającym stosowanie chloru stały się jednak uboczne produkty chlorowania, którymi są najczęściej chlorofenole oraz trójhalemetany.

W niniejszej pracy dokonano oceny najczęściej stosowanych środków chemicznych umożliwiających ograniczenie problemów powodowanych przez fitoplankton pobierany z wodą surową.

Zakwity fitoplanktonu i ich wpływ na jakość wody

W zbiornikach zaporowych w korzystnych warunkach temperatury, oświetlenia i stężenia związków odżywczych dochodzi do szybkiego rozwoju planktonu roślinnego [1, 2]. Najczęściej występującymi organizmami są okrzemki, sinice i zielenice. Okrzemki tworzą przeważnie zakwity wiosenne. Rozwój tych glonów uwarunkowany jest temperaturą wody, korzystnym stosunkiem stężenia soli azotowych i fosforowych oraz obecnością pewnych ilości żelaza i krzemionki. Zakwity wiosenne zwykle szybko przemijają wskutek wyczerpywania się soli pokarmowych. Spada wtedy wyraźnie stężenie azotanów, fosforanów i krzemionki rozpuszczonej w wodzie. W lecie zaczynają się zakwity sinic i zielenic, które osiągają maksimum wczesną jesienią.

Potwierdziły to zjawisko m.in. obserwacje rozwoju fitoplanktonu w Zbiorniku Sulejowskim. W okresie wiosennym (kwiecień — maj) oraz w miesiącach jesiennych (październik — listopad) pojawiają się zakwity okrzemek, zaś w miesiącach letnich dominują sinice. Spadek stężenia krzemu w wodzie poniżej 0,4 g/m³ gwarantuje zahamowanie rozwoju okrzemek. Dla rozwoju sinic potrzebne są fosforany w stężeniach powyżej 0,1 g P₂O₅/m³, przy równoczesnej małej ilości żelaza. Dla zielenic konieczna jest obecność soli azotowych w ilości powyżej 5 g N/m³ [3, 4]. Zakwity fitoplanktonu w zeutrofizowanych zbiornikach wodnych bywają zwykle jednogatunkowe. Wynika to z zależności rozwoju dominującego gatunku od zestawu soli pokarmowych występujących w wodzie oraz wydzielania ciał aktywnych eliminujących gatunki towarzyszące. Gatunki towarzyszące odgrywają w zespole drugorzędną rolę.

Masowy rozwój glonów w zbiornikach stanowiących źródło zaopatrzenia w wodę może powodować pogarszanie właściwości smakowych i zapachowych wody, podwyższać jej barwę i mętność, a także stężenie substancji organicznych. Zapachy wywoływane przez glony powodowane są przez substancje uwalniane w procesie przemian metabolicznych. Część substancji zapachowych może pozostawać wewnątrz żywych komórek aż do ich obumarcia. Stwierdzono, że niektóre rodzaje glonów mogą wywoływać różne zapachy w zależności od liczby organizmów w jednostce objętości wody. Substancje zapachowe wydzielane przez glony są wyczuwalne przy niewielkich stężeniach. Ich skład chemiczny jest dotychczas słabo rozpoznany. Okrzemki powodują zapach słabo aromatyczny przy stężeniu $500 \div 1000$ komórek w 1 cm^3 wody, nieprzyjemny zapach bodziszkiowy przy zawartości powyżej 1000 komórek w 1 cm^3 , a zapach psujących się ryb przy zawartości kilku tysięcy komórek w 1 cm^3 . Sinice powodują zapach trawiasty przy stężeniu $500 \div 1000$ komórek w 1 cm^3 , zapach nasturcji przy zawartości powyżej tysiąca komórek w 1 cm^3 , a zapach mulisty lub zapach gnojowicy przy zawartości kilku tysięcy komórek w 1 cm^3 .

Występujące podczas zakwitów zwiększenie mętności wody wywołane jest nie tylko zawiesiną organiczną złożoną z komórek mikroorganizmów, ale również obecnością substancji koloidalnych uwalnianych z obumarłych komórek glonów przez bakterie. Glony nadają wodzie barwę pozorną i rzeczywistą. Barwa pozorna wywoływana jest przez barwniki zawarte w żywych komórkach (chlorofil, karoteny, fikocytryna), natomiast barwę rzeczywistą nadają wodzie barwniki roślinne uwalniane z rozkładających się komórek glonów. Do najważniejszych związków organicznych wprowadzanych do wody przez fitoplankton należą kwasy organiczne, węglowodany i białka [5]. Obok metabolitów pośrednich i wtórnych produktów syntezy mikrobiologicznej pojawiają się w wodzie bardziej trwałe produkty, do których należą substancje humusowe. Stanowią one produkt utleniania związków aromatycznych ulegających następnie kondensacji z aminokwasami i peptydami.

Problemy technologiczne oczyszczania wody zawierającej fitoplankton

Trudności technologiczne w usuwaniu organizmów planktonowych z wody wynikają z ich przystosowania do życia w toni wodnej. Najważniejszą ich cechą jest przeciwstawianie się biernemu opadaniu. Organizmy planktonowe osiągają to poprzez zmniejszenie ciężaru ciała w wyniku wytwarzania galaretek i tłuszczu, pancerzyków i osłon, zmniejszanie

objętości ciała w stosunku do jego powierzchni w drodze wytwarzania rozmaitego rodzaju wyrostków lub skupianie się komórek w kolonie. Dzięki niewielkim rozmiarom komórek lub ich kolonii, zbudowanych według typu spadochronowego organizmy łatwo unoszą się w wodzie. Znane są szczególne trudności w klarowaniu wody zawierającej sinice [3], gdyż wytwarzają one wodniczki gazowe, które ułatwiają im pływanie. W pracy [6] opisano występowanie zakwitu sinicowego w zbiorniku zaporowym w Przeczycach, który doprowadził do wyeliminowania z ruchu stację filtrów powolnych. Miał on miejsce, gdy stosunek stężeń azotu do fosforu wahał się w granicach od 8 : 1 do 4 : 1.

Okrzemki i niektóre zielenice gromadzą w komórkach lub ich osłonach kropelki tłuszczu stanowiące materiał zapasowy. Niezmiernie istotną rolę odgrywa również ładunek elektryczny organizmów fitoplanktonowych. Jest on wynikiem dysocjacji grup funkcyjnych zlokalizowanych na powierzchni ścian komórkowych. Głównymi składnikami ściany komórkowej są białko i celuloza. Organizmy fitoplanktonowe obdarzone są ładunkiem ujemnym z uwagi na jonizację białka ($-\text{COOH}$ do $-\text{COOH}^-$) i preferencyjną adsorpcję jonów OH^- w przypadku celulozy. Uważa się, że potencjał elektrokinetyczny glonów jednokomórkowych jest większy niż glonów charakteryzujących się naturalną tendencją do tworzenia skupisk wielokomórkowych. W pracy [7] podjęto próbę ustalenia związku między morfologią glonów a ich podatnością na koagulację. Z przeprowadzonych badań wynika, że różne gatunki glonów rozmaicie podlegają koagulacji. Glony jednokomórkowe o kształcie zbliżonym do kulistego i małej średnicy poddają się koagulacji znacznie trudniej niż organizmy tworzące skupiska wielokomórkowe. Dodatkowym utrudnieniem w procesie separacji organizmów planktonowych ze środowiska wodnego jest tlen powstający w procesie fotosyntezy. Powoduje on flotację mikroorganizmów zaglomerowanych w procesie koagulacji. Zjawisko flotacji uprzednio skoagulowanych glonów opisano w pracy [8]. Na podstawie badań laboratoryjnych i doświadczeń prowadzonych w warunkach naturalnych stwierdzono, że w zależności od stężenia, stadium rozwoju i składu glonów uzyskiwano w wyniku procesu koagulacji sedymentację lub flotację osadu. Dodatek krzemionki aktywnie przyspieszał proces klączkowania, lecz nie eliminował flotacji osadu. W Zakładzie Produkcji Wody PWiKOŁ w Tomaszowie Mazowieckim występują zakłócenia w procesie sedymentacji pokoagulacyjnej polegające na flotacji części osadu w osadnikach. Za bezpośrednią przyczynę flotacji osadu uznano pęcherzyki tlenu powstające w wyniku aglomeracji glonów pobieranych

z wodą surową. Tlen stanowi efekt fotosyntezy prowadzonej przez organizmy planktonowe. W korzystnych warunkach temperatury i ciśnienia stężenie tlenu w wodzie przekracza stężenie odpowiadające stanowi równowagi i uchodzi on do atmosfery powodując wynoszenie aglomeratów na powierzchnię [9]. Uważa się, że kłaczkki wodorotlenku glinu są zbyt lekkie, aby powodować sedymentację organizmów planktonowych. Większą skuteczność można osiągnąć stosując koagulanty żelazowe, a zwłaszcza chlorek żelazowy, charakteryzujący się największą zdolnością koagulacyjną spośród soli żelaza [10]. Dobre wyniki uzyskiwano podczas usuwania glonów z wody przy zastosowaniu polielektrolitów [11]. Badania prowadzono przy użyciu czystej kultury *Chlorella ellipsoidea*. Spośród przebadanych środków polimerycznych przydatne okazały się polielektrolity kationowe o masie cząsteczkowej ok. 2000. Nie stwierdzono wpływu odczynu na przebieg procesu w zakresie $\text{pH} = 4 \div 7$.

Odpływające z osadników pokoagulacyjnych organizmy planktonowe w postaci zawiesiny mogą być zatrzymywane na powierzchni złóż filtracyjnych, mogą doprowadzać do kolmatacji materiału filtracyjnego, a także przenikać do zbiorników wody czystej i sieci wodociągowej. Na powierzchni złóż filtracyjnych zatrzymywane są głównie organizmy występujące w formie dużych komórek lub żyjące w koloniach. Przez filtry przechodzą natomiast nitkowate formy sinic, drobne okrzemki, a także zieleńce i kuliste formy złotowiciowców. Plankton przenikający przez złoża filtracyjne pogarsza właściwości organoleptyczne wody oraz zwiększa zapotrzebowanie na chlor konieczny do dezynfekcji. Z tego punktu widzenia skuteczność usuwania organizmów planktonowych zależy głównie od wstępnego utleniania i koagulacji [12].

Niszczanie fitoplanktonu metodą miedziowania

Pięciowodny siarczan miedzi jest najbardziej znanym środkiem do niszczenia masowych pojawów glonów. Jest on substancją stałą, łatwą do magazynowania i transportu. Dawka siarczanu miedzi zależy od typu organizmów planktonowych i wynosi $0,1 \div 10,0 \text{ g/m}^3$. Ogólnie przyjmuje się, że większość taksonów ulega likwidacji przy stężeniu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w granicach od $0,1$ do $0,6 \text{ g/m}^3$, za wyjątkiem zieleńców *Chlorococcales*. Niektóre z nich wytrzymują stężenia 10 g/m^3 . Przeciwnie reagują wrażliwe sinice, a wśród nich również gatunki tworzące zakwity w zbiornikach zaporowych, dla których toksyczne są stężenia ok. $0,12 \text{ g/m}^3$. W doświadczeniach nad sinicą *Oscillatoria rubescens* stosowano siarczan miedziowy o stężeniach

$0,6 \div 10,0 \text{ g/m}^3$ [13]. Dawki CuSO_4 w ilości $0,6$ i $0,8 \text{ g/m}^3$ nie wpływają ujemnie na rozwój kultur sinic. Kultury te wykazywały w okresie 15-dniowej hodowli podobne przyrosty biomasy jak próba kontrolna. Radykalną zmianę wywołała dawka $0,9 \text{ g/m}^3$. U kultur utrzymywanych w temperaturze 15°C i 25°C dawka ta wywołała całkowite zahamowanie przyrostu biomasy i uznano ją za toksyczną.

Podczas miedziowania jednego ze zbiorników zaporowych (dawka $0,5 \div 0,7 \text{ g/m}^3$) ilość organizmów planktonowych zmniejszyła się dwukrotnie po 45 godzinach, a po kilku dniach nastąpiła całkowita ich likwidacja [14]. Stosowanie siarczanu miedziowego w wodach zarybionych powinno być jednak ostrożne, ponieważ już dawka $0,12 \text{ g/m}^3 \text{ CuSO}_4$ działa ujemnie na narybek [15]. Na większe ryby wpływają dawki $0,5 \div 5,0 \text{ g/m}^3$. Przy stosowaniu dawek $0,3 \div 0,8 \text{ g/m}^3$ toksyczna aktywność jonów miedzi utrzymuje się przez okres 15 do 20 dni. Stężenie jonów miedzi wprowadzanych do wody w okresie zakwitu ulega szybkiemu zmniejszeniu, od 30 do 50% w ciągu trzech dni przy pH wody ok. 8,0, co następuje w wyniku tworzenia się rozpuszczalnych dwuwęglanów miedzi (w warunkach dostatecznych stężeń CO_2). Miedź może również tworzyć związki koloidalne i w tej postaci jest mniej toksyczna. Działa ona trująco jedynie w postaci zjonizowanej, najskuteczniej w wodzie o odczynie kwasowym, natomiast w wodzie o odczynie zasadowym, kiedy pH waha się od 9,0 do 10,0 należy liczyć się ze słabym wpływem algicydu, ponieważ tworzą się nierozpuszczalne tlenki miedzi. Wody bogate w związki wapnia, a zwłaszcza o twardości węglanowej powyżej $50 \text{ g CaCO}_3/\text{m}^3$ sprzyjają szybkiemu powstawaniu nierozpuszczalnych i nietoksycznych związków miedzi.

Siarczan miedzi wchodzi również w trudno rozpuszczalne związki z polipeptydami pozakomórkowymi glonów, co prowadzi do eliminacji toksycznych jonów miedzi ze środowiska wodnego. Skuteczność siarczanu miedzi jako algicydu obniża się bardzo wraz ze spadkiem temperatury wody poniżej 16°C . Z tego powodu należy unikać stosowania zabiegu miedziowania na początku wiosny i jesienią, a zwłaszcza przed okresem zimowym, ponieważ plankton ulegając zniszczeniu może powodować deficyty tlenowe po utworzeniu się pokrywy lodowej. Na każdy obniżony lub podwyższony stopień temperatury należy uwzględnić poprawkę w wysokości 2,5% (plus lub minus). Pożądane jest podwyższanie dawki o 2% na każde 10 g/m^3 substancji organicznej i mniej więcej o 5% w przypadku wód o niewielkiej zawartości kwasu węglowego. Podstawowa masa mikroorganizmów powodujących zakwitanie wody zasiedla górną jej warstwę o grubości $1,0 \div 1,5 \text{ m}$. W

związku z tym obliczanie zużycia siarczanu miedzi przeprowadza się w odniesieniu do objętości wody z maksymalnym rozwojem planktonu. Siarczan miedzi wprowadza się do wody za pomocą worków lub perforowanych pojemników, poprzez rozdeszczanie jego roztworu, a także rozpylanie z samolotu lub helikoptera [16].

Ujemną stroną miedziowania zbiorników wodnych jest krótkotrwałość efektów stosowania zabiegu. Często na skutek szybkiego rozkładu obumarłych mas glonów uwolnione sole biogenne stymulują powtórny, intensywny rozwój organizmów planktonowych bardziej odpornych na działanie algicydu. Dodatkowym mankamentem metody jest intensywny rozwój bakterii saprofitycznych następujący w trakcie masowego obumierania glonów planktonowych. Odporne są one nawet na stężenie 1 g miedzi w m³.

Wprowadzanie siarczanu miedzi do rezerwuarów wody pitnej nie jest obojętne dla zdrowia ludności i właściwości smakowych wody. Kationy miedzi bowiem, podobnie jak jony innych metali ciężkich są kumulowane w wątrobie. Stężenie jonów miedzi wynoszące powyżej 1,5 g/m³ nadaje wodzie gorzki smak. Dlatego też, jak również ze względów fizjologicznych, zalecane jest aby woda do celów konsumpcyjnych nie zawierała więcej niż 0,5 g Cu²⁺/m³.

Negatywnych skutków miedziowania wody można częściowo uniknąć stosując zabiegi profilaktyczne w zmniejszonych dawkach. Pomocna może być w tym umiejętność prognozowania zakwitów. W tym celu przenosi się wodę z badanego zbiornika do laboratorium i umieszcza się ją w warunkach termicznych i świetlnych, najbardziej sprzyjających rozwojowi glonów. W pomyślnych warunkach środowiskowych, a zwłaszcza przy dostatecznej zasobności w substancje pokarmowe, glony bardzo szybko rozpoczynają intensywny rozwój i zdolne są wyprzedzić masowy pojaw w zbiorniku o co najmniej 3 dni. Zaobserwowana tendencja do szybkiego rozwoju glonów w warunkach laboratoryjnych stanowi podstawę do profilaktycznego przeprowadzenia zmniejszonej o 10% dawki siarczanu miedzi w wodzie zbiornika przed powstaniem zakwitu. Przewidywanie zakwitów zawodzi jedynie wtedy, gdy nagle zmiany czynników atmosferycznych, np. silne wiatry, ulewne deszcze i nagle oziębienie zmieniają radykalnie warunki rozwoju glonów w zbiorniku. Przy niszczeniu zakwitów siarczanem miedzi korzystniejsze efekty uzyskuje się przez dodanie 2÷3 g/m³ węgla aktywnego. Użycie węgla poprawia smak, a także wpływa dodatnio na ryby. Skuteczne również okazało się jednoczesne zastosowanie CuSO₄ i pięciochlorofenolanu sodowego w stosunku 300 mgCu²⁺ i 10 mg pięciochloro-

fenolanu na 1 m³ wody. Przy zastosowaniu tej mieszaniny, bezpiecznej dla zwierząt bezkręgowych i ryb, zniszczeniu ulegają sinice, okrzemki i zielonice. Stosuje się również kombinacje siarczanu miedzi, chloru i amoniaku (metoda miedziokloroaminowania). Stosowanie kombinowanych metod miedziowania prowadzi do znacznego podwyższenia efektywności działania, przy jednoczesnym zmniejszeniu stężenia reagentów. Należy zaznaczyć, że jony miedzi są usuwane z wody podczas koagulacji zanieczyszczeń. W wyniku wprowadzania stosowanych praktycznie dawek siarczanu glinu osiąga się usunięcie miedzi w granicach 70÷90%. Stężenie miedzi pozostałej waha się w przedziale 0,02÷0,14 g/m³. Optymalne warunki procesu zapewnione są przy pH ok. 7,0÷7,5.

Efektywność usuwania fitoplanktonu metodą wstępnego utleniania

W celu uzyskania lepszych efektów oczyszczania wód zawierających organizmy planktonowe prowadzi się często wstępne utlenianie. Uważa się, że w procesie uzdatniania wody powinno się je stosować już przy liczbie glonów ok. 500 org. w 1 cm³ [17]. Wprowadzenie tego procesu w początkowym etapie uzdatniania wody ma również na celu likwidację koloidów ochronnych oraz utlenienie związków żelaza i manganu.

Od dawna wypróbowanym i ekonomicznym w użyciu algicydem jest chlor. Może być on dodawany do wody w postaci gazowej lub jako podchloryn (Ca(OCl)₂ lub NaOCl). Wrażliwość organizmów planktonowych na działanie chloru jest na ogół bardzo duża. Toksyczna dawka aktywnego chloru dla większości glonów waha się od 0,5 do 1,0 gCl₂/m³. Tylko nieliczne gatunki zielenic z rzędu *Chlorococcales* i *Cladophorales* są niszczone dopiero przy stężeniu 10 gCl₂/m³. Stwierdzono, że dawki powyżej 2,0 g Cl₂/m³ są toksyczne dla kultur sinic *Oscillatoria rubescens* hodowanych w warunkach laboratoryjnych przy zagęszczeniu ok. 30 tys. organizmów w 1 cm³ [13].

Chlor cechuje się małą zdolnością do wnikania w głąb komórek. Organizmy tworzące osłony galaretowate lub ułożone w błoniastych otoczkach są odporne na działanie niskich dawek chloru. Stosowanie zwiększonych stężeń chloru może pociągnąć za sobą pogorszenie właściwości smakowych wody. Ujemną stroną zabiegu chlorowania jest także zjawisko powstawiania produktów ubocznych oraz wtórnego rozwoju glonów, głównie taksonów odpornych na działanie algicydu, dla których uwolnione z obumarłych organizmów związki pokarmowe stanowią doskonałą pożywkę pobudzającą je do intensywnego rozmnażania. Intensywność działania chloru zależna jest w

dużym stopniu od ogólnej masy organicznej znajdującej się w środowisku wodnym oraz od czasu kontaktu organizmów z wolnym chlorem. Dawkę należy dobierać tak, aby nie cały chlor został związany, lecz aby część pozostała w postaci aktywnego chloru w ilości wystarczającej do zabicia szkodliwych organizmów.

W pracy [18] omówiono wpływ wstępnego chlorowania na usuwanie planktonu podczas uzdatniania wody pobieranej z Wisły. Zawartość planktonu w najgorszych okresach dochodziła do 300 tys. org./cm³. Koagulacja w pulsatorach pozwalała na jego usuwanie w granicach 70÷93%. Jeśli w wodzie surowej występowało więcej niż 10 tys. org./cm³, to po koagulacji i filtracji pozostawało powyżej 1000 org./cm³. Wspomaganie koagulacji i filtracji wstępnym chlorowaniem pozwoliło na obniżenie zawartości planktonu w wodzie czystej do 150 org./cm³, a przeważnie do kilkudziesięciu organizmów w 1 cm³. Ze względu na obecność w wodzie azotu amonowego dawki chloru były wysokie i zawierały się w granicach 7÷11 g Cl₂/cm³. Wybierano dawkę chloru odpowiadającą pojawieniu się chloru wolnego po koagulacji.

W okresach masowego rozwoju organizmów planktonowych w Zbiorniku Sulejowskim konieczne jest utrzymywanie wysokich dawek chloru podczas wstępnego utleniania, pozwalających osiągnąć stężenie wolnego chloru pozostałego na poziomie 0,3÷0,6 g Cl₂/m³ w stacji uzdatniania [19]. Masowe zakwity okrzemek obserwowano w miesiącach wiosennych w wodzie Brdy ujmowanej dla zaopatrzenia wodociągu w Bydgoszczy. W celu złagodzenia skutków tego zjawiska wprowadzono wstępne chlorowanie. Dawka chloru dodawanego do wody surowej wynosiła 2,6 g Cl₂/m³. Ubocznym efektem tej operacji okazało się pogorszenie walorów smakowych wody [20]. W pracy [21] opisano badania nad usuwaniem fitoplanktonu z wody w warunkach laboratoryjnych. Badano eliminację następujących organizmów: *Chlorella ellipsoidea* Gern., *Scenedesmus subspicatus*, *S. quadricauda*, *Microcystis aeruginosa*, *Ankistrodesmus pseudomirabilis* Korsch., *Dictyosphaerium* sp. Koagulację prowadzono przy użyciu technicznego Al₂(SO₄)₃, w procesie wstępnego utleniania zastosowano techniczny podchloryn sodu i wodę chlorową. Stężenie glonów w oczyszczanej wodzie wahało się od 80 tys. do 750 tys. org./cm³. Wielkość optymalnej dawki chloru ustalono na 6 g Cl₂/m³. Ustalono, że woda chlorowa była lepszym algicydem niż podchloryn sodu. Stwierdzono także, że optymalną dawkę siarczanu glinu należało ustalać indywidualnie dla każdego gatunku glonu, a sedymentacja pokoagulacyjna powinna odbywać się w ciemności celem wstrzymania fotosyntezy, ponieważ powstający w wy-

niku tego procesu tlen powodował flotację osadu. Pomimo wysokiej efektywności chloru jako wstępnego utleniacza, jego stosowanie wiąże się także ze zjawiskami niekorzystnymi.

W wyniku reakcji chloru ze związkami organicznymi obecnymi w wodzie powstają związki chloroorganiczne. Trójhalemetany o ogólnym wzorze CHX₃, (gdzie X oznacza Br, Cl, F lub J) są stosunkowo łatwe do ilościowego oznaczenia. Najczęściej występujące THM-y to chloroform, dwuchlorobromometan, dwubromochlorometan i czterochlorek węgla [22]. Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały, że są to substancje kancerogenne, mogące powodować przy długotrwałym spożyciu schorzenia nowotworowe przewodu pokarmowego. Do prekursorów THM-ów należą głównie substancje humusowe, związki organiczne pochodzące ze ścieków oraz niekiedy chlorofil, którego olbrzymim źródłem jest biomasa zbiorników wód powierzchniowych [23, 24].

W wyniku stwierdzenia szkodliwości wstępnego chlorowania wzrosło zainteresowanie utleniającymi właściwościami ozonu, nadmanganianu potasu i dwutlenku chloru. Wielu autorów proponuje wzbogacenie schematu technologicznego uzdatniania wód powierzchniowych o wstępne ozonowanie [25, 26]. Ozon znacznie efektywniej usuwa z wody glony i pierwotniaki niż chlor. Przy dawce 15 g O₃/m³ po 3 minutowym kontakcie ozon niszczy proste organizmy, które wykazują dużą odporność na działanie chloru. Zniszczenie tych samych organizmów wymaga dawki chloru na poziomie 250 g Cl₂/m³. Konieczne jest przy tym zachowanie bardzo długiego czasu kontaktu chloru z uzdatnianą wodą. Optymalną dawką ozonu przy czasie kontaktu 10÷15 minut, pozwalającą na zniszczenie ok. 83% glonów o początkowym stężeniu 7÷9 tys. org./cm³, jest 3÷5 g O₃/m³ [27]. Zaobserwowano, że pod wpływem działania ozonu następuje m.in. odbarwianie komórek fitoplanktonu i ich obumieranie. Stosując usuwanie fitoplanktonu z wody w procesie mikrofiltracji i ozonowania można uzyskać efektywność na poziomie 99,8% [14]. Przy stężeniu fitoplanktonu w wodzie 55,8 mln org./dm³ mikrofiltr zatrzymywał 72% organizmów. Po ozonowaniu wody dawką 4 g O₃/m³ w czasie kontaktu 10 minut doprowadzono efekt usuwania fitoplanktonu do 98,3%. Po podwojeniu dawki ozonu i przedłużeniu czasu kontaktu do 15 minut efekt eliminacji fitoplanktonu podniesiono do 99,9%. Chlorowanie tej samej wody dawką 13 g Cl₂/m³ w czasie kontaktu 45 minut pozwoliło na usunięcie fitoplanktonu w 63%, a zmniejszenie czasu kontaktu do 10 minut obniżyło ten efekt do 33÷50%.

Na różne formy fitoplanktonu ozon oddziałuje w różnym stopniu. Niezwykle odporne okazały się okrzem-

ki *Asterionella*. Efekt usuwania glonów rośnie głównie wraz ze zwiększaniem dawki ozonu. W mniejszym stopniu zależy on od czasu kontaktu. Optymalne czasy kontaktu wynoszą 10÷15 minut. W okresie intensywnego zakwitnięcia wody konieczne jest zwiększenie dawki ozonu. Zaobserwowano, że przy stężeniu 561,3 mln org./dm³ po wprowadzeniu 16 g O₃/m³ dezaktywacji uległo jedynie 94% ogólnej populacji. Stwierdzono, że szybkość reakcji utleniania związków organicznych przez ozon zależy w większym stopniu od stężenia produktów rozkładu niż od jego stężenia w roztworze wodnym. Rozkład ozonu jest katalizowany przez jony wodorotlenowe i dlatego przy wyższym pH przebiega on szybciej. Z przeprowadzonych badań dotyczących dysocjacji ozonu w wodzie wynika, że wzrost jego stężenia w mieszaninie powietrzno-ozonowej prowadzi do intensywniejszego rozpadu. Jako pośrednie ogniwa łańcuchowego rozpadu ozonu występują rodniki, z których najaktywniejsze to: hydroksylowy i hydroksynadtlenowy [28].

Nadmanganian potasu jest silnym utleniaczem. W roztworze o odczynie kwasowym redukuje się do jonu Mn²⁺, a w roztworach obojętnym i słabo zasadowym do MnO₂. Standardowe potencjały normalne E₀ tych reakcji wynoszą odpowiednio 1,50 V i 0,59 V. Powstający zhydrolizowany dwutlenek manganu jest koloidem o ujemnym ładunku powierzchniowym. Podczas oczyszczania wody metodą koagulacji dwutlenek manganu intensyfikuje proces, ponieważ sole wodorotlenków glinu i żelaza przy pH = 8,0 mają ładunek dodatni. Cząstki MnO₂ mają dużą powierzchnię właściwą i stanowią efektywny sorbent [29].

Nadmanganian potasowy znany jest jako środek bakteriobójczy i algobójczy. Stwierdzono, że niszczenie glonów następuje przy dawkach od 5 do 10 g KMnO₄/m³ [30]. Dla kultur sinic *Oscillatoria rubescens* o stężeniu 30 tys. org./cm³ (30÷40 g sm./m³) hodowanych w warunkach laboratoryjnych, dawka hamująca rozwój utrzymywała się w zakresie od 1 do 3 g/m³. Za dawkę toksyczną dla hodowanych kultur sinic uznano 5,0 g KMnO₄/m³ [13]. Nadmanganian potasu może być wykorzystywany do intensyfikacji działania chloru w dawkach 0,3÷0,5 g/m³. Może być on dodawany przed lub po wprowadzeniu chloru. W pierwszym przypadku stosuje się go w celu zniszczenia związków organicznych wchodzących w reakcję z chlorem i tworzących chloropochodne. W przypadku obecności w wodzie fenoli dodaje się nadmanganian potasu przed wprowadzeniem preparatów zawierających chlor. W drugim przypadku rozkłada on powstające chloropochodne [15].

Nadmanganian potasu może być użyty w połączeniu z węglem aktywnym do usuwania smaku i zapa-

chu [31]. W badaniach [32] uzyskano usunięcie 50% organicznych związków refrakcyjnych i stwierdzono, że proces ma bardziej korzystny przebieg w środowisku zasadowym. Nadmanganian potasu wykorzystywany jest również do utleniania związków żelaza i manganu w obecności związków organicznych [33]. Połączenie właściwości utleniających i sorpcyjnych, a także możliwość intensyfikacji procesu koagulacji charakteryzują KMnO₄ jako efektywny środek w oczyszczaniu wody. Nadmanganian potasu utlenia związki humusowe w środowisku wodnym [34]. Równocześnie adsorpcja THM-ów i ich prekursorów na powierzchni MnO₂ umożliwia znaczne obniżenie ich zawartości w wodzie uzdatnionej. Wadą stosowania KMnO₄ jest konieczność kontrolowania i utrzymywania stężenia manganu na dopuszczalnym poziomie.

Dwutlenek chloru jest zwykle stosowany do usuwania smaku i zapachu pochodzenia chlorofenolowego. W wielu przypadkach stwierdzono także możliwość ograniczania smaku powodowanego przez glony i rozkładającą się roślinność wodną [35]. W badaniach [36] używano dwutlenku chloru jako środka konkurencyjnego w stosunku do siarczanu miedzi jako algicydu w otwartych zbiornikach wodnych. Stwierdzono, że dwutlenek chloru utlenia chlorofil, w wyniku czego następuje zatrzymanie metabolizmu roślin jako efekt ingerencji w syntezę protein. Niszczenie glonów następuje w momencie, kiedy strata wody z protoplazmy powoduje plazmolizę. Proces ten jest nieodwracalny. W pracy [37] opisano 52 stacje uzdatniania stosujące dwutlenek chloru w związku z problemami usuwania smaku i zapachu wody. Dwutlenek chloru był zwłaszcza korzystny podczas usuwania stęchłego zapachu powodowanego przez *Mallomonas*. Stosowano go także podczas masowych pojawów wielu glonów (*Anabena*, *Asterionella*, *Synura*, *Vorticella*).

W stosunku do chloru dwutlenek chloru ma tę zaletę, że jego działanie nie zależy od pH, a jedynie od dawki i czasu kontaktu. Ze względu na niższy potencjał redoks (E₀ = 1,15 V), dwutlenek chloru nie tworzy ze związkami amonowymi chloramin, a z fenolami chlorofenoli. Fenole są utleniane do chinonu i kwasu maleinowego, które nie wywołują smaku i zapachu. W reakcji z substancjami humusowymi i innymi prekursorami THM-ów, ClO₂ nie powoduje powstawania tych ostatnich. Badania wykazały, że zastąpienie chloru przez dwutlenek chloru jest najbardziej efektywną metodą zapobiegania powstawaniu THM-ów [38]. Podczas stosowania ClO₂ osiągnęto 60÷90% obniżenia ich stężenia. Dla porównania, zastosowanie filtracji na węglu aktywnym po koagulacji wody wstępnie chlorowanej dawało 30÷50% zmniejszenia stężenia utworzonych THM-ów, a zmiana miejsca chlorowania 30÷60%. Pewną rezerwę w stosun-

ku do tego utleniacza powoduje brak dotychczasowego rozeznania o przypuszczalnej szkodliwości jonu chlorynowego. ClO_2 jako silny utleniacz umożliwia odżelazianie i odmanganianie wody przy pH powyżej 7.

Wnioski

1. Wzrost zawartości substancji biogennych w wodach zbiorników zaporowych prowadzi do okresowych zakwitów i wtórnego zanieczyszczenia wody. Masowy rozwój organizmów planktonowych prowadzi do zwiększania stężeń związków organicznych, w tym również związków humusowych.
2. Zakwity planktonowe powodują pogarszanie właściwości organoleptycznych wody surowej, utrudniają prowadzenie procesów uzdatniania, a w przypadku stosowania wstępnego chlorowania przyczyniają

się do wzrostu stężenia związków chloroorganicznych.

3. W wyniku stwierdzenia szkodliwości produktów chlorowania wody zawierającej plankton i substancje humusowe należy dążyć do wyeliminowania chloru z procesu wstępnego utleniania.

4. Wyniki uzyskiwane w badaniach nad wpływem utleniania przy użyciu ozonu, nadmanganianu potasu i dwutlenku chloru na efektywność koagulacji zawiesin planktonowych potwierdzają celowość ich stosowania. Wprowadzanie właściwie dobranych dawek algicydów nie tylko eliminuje plankton, poprawia smak i zapach wody, ale wpływa również na inne jej właściwości (rozbitcie koloidów ochronnych, utlenienie związków żelaza i manganu).

5. Dwutlenek chloru lub ozon zastosowane w procesie wstępnego utleniania dobrze spełniają rolę algicydu i środka wspomagającego koagulację. Nie stwierdzono powstawania trójhalemetanów podczas ich stosowania.

LITERATURA

1. Z. KAJAK: Eutrofizacja jezior. PWN, Warszawa 1979.
2. Z. PRZEŹDZIECKI: Biologiczne skutki chemizacji środowiska. PWN, Warszawa 1984.
3. K. STARMACH, S. WRÓBEL, K. PASTERNAK: Hydrobiologia. PWN, Warszawa 1976.
4. J. SOSNOWSKA: Masowe pojawy fitoplanktonu i ich znaczenie w gospodarce rybackiej. IRS, Olsztyn 1976.
5. A. JANKOWSKI: Glony źródłem mikrozanieczyszczeń wód powierzchniowych ujmowanych przez wodociągi komunalne — na przykładzie sinicy *Oscillatoria rubescens* (DC) Gom. Zeszyty Naukowe IGK nr 36, Warszawa 1973.
6. M. OTTO: Zakwity sinic w zbiorniku zaporowym w Przeczycach w latach 1968—1969. Występowanie i zwalczanie zakwitów w zbiornikach zaporowych. IGK, Studia i Materiały z. 36, Warszawa 1971.
7. K. STACHOWICZ, M. CZERNOCH: Próba ustalenia związku między morfologią glonów a ich podatnością na koagulację. GWiTS, 1982, nr 6, s. 84—85.
8. L. A. KULSKIJ i inni: Eksperymentalna rozróbka metody udalenia sinizielonych wodorosli z planktonu przy pomocy mineralnych koagulantów. Cvetenie wody, Kijew 1968, s. 301—304.
9. A. JODŁOWSKI i inni: Analiza przyczyn i sposobu likwidacji zaburzeń procesu sedymentacji pokoagulacyjnej w Stacji Uzdatniania Wody w Tomaszowie Mazowieckim. Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Ładowej i Sanitarnej, Łódź 1988 (maszynopis).
10. A. L.: KOWAL: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
11. R. C. TILTON, J. MURPHY: The flocculation of algae with synthetic polymeric flocculants. Wat. Res., 1972, No. 6, s. 155—164.
12. M. BŁĄŻEJEWSKI, A. JANKOWSKI: Problemy uzdatniania wód powierzchniowych w okresach masowego rozwoju organizmów wodnych. Człowiek i Środowisko, 1983, nr 7/1—2, s. 95—104.
13. A. JANKOWSKI, C. JANKOWSKA, H. SZYPER: Zwalczanie sinicy siarczanem miedziowym, nadmanganianem potasowym i chlorem. Występowanie i zwalczanie zakwitów w zbiornikach zaporowych. IGK, Studia i Materiały, z. 36, 1971, s. 73—83.
14. G. G. RUDENKO, I. T. GORONOWSKIJ: Udalenie primiesej z przyrodnych wód na wodoprowadnych stacjach. Izd. Budiwelnik, Kijew 1976.
15. J. SOSNOWSKA: Masowe pojawy fitoplanktonu, metody zwalczania i sposoby zapobiegania ich powstawaniu, środki przeciwdziałania zakwitom. IRS, Olsztyn 1976.
16. K. R. RAMAN: Controlling algae in water supply impoundments. Jour. AWWA, August 1985, s. 41—43.
17. L. TUROBOYSKI: Hydrobiologia techniczna. PWN, Warszawa 1979.
18. E. NAWROCKA, A. KIEPAL, M. WOLF: Próba chlorowania wstępnego na II ciągu technologicznym Wodociągu Centralnego w Warszawie. Mat. Konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1973.
19. M. MARTYNELIS, B. RZERZYCHA: Wpływ organizmów planktonowych na uzdatnianie wody w wodociągu Sulejów — Łódź. Ochrona Środowiska nr 2—3 (24—25), s. 71—74, 1985.
20. K. DULIŃSKI, H. GOŁĘBIEWSKI: Dynamika rozwoju okrzemek w wodzie rzeki Brdy w latach 1975 i 1978 i jej wpływu na zaopatrzenie w wodę Bydgoszczy. GWiTS, 1979, nr 5, s. 141—143.
21. K. STACHOWICZ: Koagulacja wody z zakwitem glonów. GWiTS, 1982 nr, 9—10, s. 200—203.
22. J. J. ROOK: Haloforms in drinking water. Jour. AWWA, March 1976, s. 168—172.

23. R. L. MORRIS, L. G. JOHNSON: Agricultural run-off as a source of halomethanes in drinking water. Jour. AWWA, Spet. 1976, s. 492—494.
24. B. G. OLIVER: Dihaloacetonitrilles in drinking water: Algae and fulvic acid as precursors. Environ. Sci. Technol., 1983, nr 2 s. 80—81.
25. B. M. SAUNIER, R. E. SELLEK, R. R. TRUSSELL: Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. Jour. AWWA, May 1983, s. 239—246.
26. D. A. RECKHOW, P. C. SINGER: The removal of organic halide precursors by preozonation alum coagulation. Jour. AWWA, April, 1984, s. 151—157.
27. G. ZARUBIN, J. NOWIKOW: Sowriemiennyje metody oczistki i obezzarżiwaniya pitewoj wody. Medicina, Moskwa 1976.
28. J. HOIGNE, H. BADER: The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Wat. Res., 1976, nr 10, s. 377—386.
29. H. S. POSSELT, A. H. REIDIES, W. J. Jr. WEBER: Coagulation of colloidal hydrous manganese dioxide. Jour. AWWA, Jan. 1968, s. 48—68.
30. H. T. KEMP, R. G. FULLER, R. S. DAVIDSON: Potassium permanganate as an algicide. Jour. AWWA, Feb. 1966, s. 255—263.
31. A. K. CHERRY: Use of potassium permanganate in water treatment. Jour. AWWA, Apr. 1962, s. 417—424.
32. R. G. SPICHER, R. T. SKRINDE: Potassium permanganate oxidation of organic contaminants in water supplies. Jour. AWWA, Sep. 1963, s. 1174—1194.
33. R. KNOCKE i inni: Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from water laden with organic. Jour. AWWA, March 1987, s. 75—79.
34. R. JODŁOWSKI: Wpływ utleniania nadmanganianem potasu na usuwanie związków humusowych z wody metodą koagulacji. Zeszyty Naukowe PŁ (w druku).
35. R. HARLOCK, R. DOWLIN: Chlorine and chlorine dioxide for control of algae odors. Wat. and Sew. Wks., Feb. 1963.
36. W. C. RINGER, S. J. CAMPBELL: Use of chlorine dioxide for algal control in Philadelphia. Jour. AWWA, 1955.
37. M. L. GRANSTROM, G. F. LEE: Generation and use of chlorine dioxide in water treatment. Jour. AWWA, 1958.
38. J. T. MONSCVITZ, D. J. REXING: A pilot study of chlorine dioxide use to reduce total trihalomethanes. Jour. AWWA, Feb. 1981, s. 94—96.

REMOVAL OF PHYTOPLANKTON DURING SURFACE WATER TREATMENT

The threats resulting from the eutrophication of impoundment lakes (an important source of municipal water supply in large agglomerations) and the method of prevention are discussed in detail. The contribution of phytoplankton blooming to the quality of the impoundment water is analyzed, and the technological problems encountered in the treatment of phytoplankton-containing surface water are

presented. A critical account of methods by which phytoplankton can be removed is given. These are, e.g., copper sulfate application on the impoundment lake or pre-oxidation (with chlorine, ozone, chlorine dioxide, potassium permanganate). Particular consideration is given to the formation of trihalomethanes in the course of the chlorination process. The results of investigations have led to the following findings: during phytoplankton removal from impoundment lakes chlorination should be neglected; it is recommendable to combine coagulation and oxidation with ozone, chlorine dioxide or potassium permanganate.