

Jan Dojlido, Edward Zbieć

Zanieczyszczenia organiczne warszawskiej wody wodociągowej

Wodociągi warszawskie ujmują wodę z Wisły oraz z Jeziora Zegrzyńskiego, zasilanego przez Bug i Narew. Niestety jakość tych wód w ciągu ostatnich 50 lat uległa wyraźnemu pogorszeniu [1-3]. Odprowadzane do rzek nieoczyszczone ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe oraz opady pyłowe i gazowe z powietrza atmosferycznego spowodowały, że w wodach występują chemiczne substancje organiczne i nieorganiczne w stężeniach mogących stanowić poważne zagrożenie.

Większość wody do picia i na potrzeby gospodarcze mieszkańców Warszawy uzdatniana jest w dwóch wodociągach: Centralnym i Północnym. Uzdatnianie wody w tych wodociągach opiera się głównie na procesach koagulacji i filtracji. Procesy te pozwalają na usunięcie w pewnym stopniu zanieczyszczeń biologicznych i chemicznych, takich jak wirusy, bakterie, glony, niektóre pestycydy, polichlorowane bifenyle (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [4] i metale ciężkie, nie eliminując ich jednak całkowicie. Końcowym etapem ciągu technologicznego uzdatniania wody jest dezynfekcja, która dezaktywuje wirusy i bakterie, pozwalając na osiągnięcie parametrów wody do picia. Do dezynfekcji stosowany jest chlor gazowy, lecz są już prowadzone prace nad zastosowaniem dwutlenku chloru.

Skutkiem ubocznym stosowania chloru jest tworzenie nowych związków chloroorganicznych, takich jak halometany [5,6], acetonitryle, chlorofenole, chloropikryna, chlorowane węglowodory aromatyczne i alifatyczne oraz szereg innych związków organicznych o znacznej toksyczności, jak np. 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon, zwany MX [7]. Większość tych związków ma właściwości toksyczne, mutagenne i rakotwórcze. Ponieważ stężenia tych związków zależą głównie od stężeń ich organicznych prekursorów i dawki chloru, więc szczególnie niebezpieczne jest stosowanie wstępnego chlorowania wody.

W latach 1992–1993 przeprowadzono badania zawartości organicznych związków toksycznych w wodach ujmowanych z Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego, a także w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Centralnym i Wodociągu Północnym.

Metody analityczne

Badania analityczne wykonano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Hewlett Packard z kolumnami kapilarnymi. Do wykrywania i identyfikacji związków organicznych stosowano także chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem masowym ITD firmy Finnigan Mat. Dokładniejszy opis stosowanych

metod analitycznych zamieszczono w pracy [8]. Oznaczano następujące substancje:

- z grupy pestycydów chloroorganicznych: γ -HCH (lindan), DDT i jego metabolity, DMDT (metoksychlor),
- polichlorowane bifenyle (PCB),
- z grupy chlorowanych pochodnych benzenu: 1,2-dichlorobenzen, 1,4-dichlorobenzen, chlorobenzen, 1,2,3-trichlorobenzen, heksachlorobenzen,
- z grupy lotnych chlorowanych węglowodorów: tetrachlorek węgla, trichloroetylen, 1,1,2,2-tetrachloroetan, tetrachloroetylen,
- z grupy fenoli: 2,4-dimetylofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metylo-4,6-dinitrofenol, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol, fenol,
- z grupy chlorowanych fenoli: 4-chloro-3-metylofenol, 2-chloro-4,6-dichloro-3-metylofenol, 2,4-dichloro-6-metylofenol, 2,4,6-trichloro-2-metylofenol, 2,4,6-trichloro-4-metylofenol.

Ponadto sporadycznie oznaczano 18 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz substancje zapachowe (*off flavors*). Wyniki badań zestawiono w tabelach 1–5.

Wyniki badań

Pestycydy i PCB

W tabeli 1 przedstawiono wyniki oznaczeń średnich zawartości pestycydów i polichlorowanych bifenyli (PCB) z lat 1992–1993 w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego oraz w wodzie uzdatnionej.

Średnie stężenie pestycydów chloroorganicznych w wodzie wiślanej w roku 1992 wynosiło od 0,0052 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 0,0149 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (w roku 1993 było zbliżone). W procesie oczyszczania wody nastąpił duży spadek zawartości pestycydów. Średnie stężenie pestycydów obniżyło się 2–9-krotnie, tj. do 0,0002–0,0066 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

W wodzie Jeziora Zegrzyńskiego również zawsze wykrywano pestycydy, których średnie stężenia wynosiły od 0,0008 do 0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Były one więc dla wszystkich pestycydów niższe niż w wodzie Wisły. W procesie uzdatniania nastąpił duży spadek zawartości pestycydów, średnio 2–8-krotnie, tj. do 0,0001–0,0058 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc otrzymywano wodę lepszą niż w Wodociągu Centralnym.

Podobne zmiany stężeń w toku uzdatniania zaobserwowano dla polichlorowanych bifenyli, które występowały w wodzie Wisły w stężeniach od 0,006 do 0,0077 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uzdatnianie wody w Wodociągu Centralnym zmniejszyło stężenie PCB kilkakrotnie do 0,0020–0,0037 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W wodzie z Jeziora Zegrzyńskiego PCB występowały w stężeniach od 0,0036 do 0,0079 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po procesie uzdatniania ich stężenie spadło do 0,0009–0,0046 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc 1,7–4,0-krotnie.

Tabela 1. Średnie zawartości pestycydów i PCB w wodzie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (U – ujęcie, S – sieć)

Rok		γ-HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	p,p'-DMDT	PCB
Wartość dopuszczalna		5,0	DDT i jego metabolity 1,0			30	–
Wodociąg Centralny							
1992	U	0,0082	0,0107	0,0071	0,0149	0,0052	0,0060
	S	0,0021	0,0052	0,0036	0,0066	0,0006	0,0037
1993	U	0,0041	0,0103	0,0050	0,0182	0,0015	0,0077
	S	0,0014	0,0021	0,0013	0,0030	0,0002	0,0020
Wodociąg Północny							
1992	U	0,0058	0,0103	0,0064	0,0164	0,0054	0,0079
	S	0,0012	0,0051	0,0026	0,0058	0,0009	0,0046
1993	U	0,0018	0,0045	0,0023	0,0070	0,0008	0,0036
	S	0,0008	0,0017	0,0008	0,0024	0,0001	0,0009

Tabela 2. Średnie zawartości chlorowanych benzenów w wodzie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (U – ujęcie, S – sieć)

Rok		Chlorobenzen	p-dichlorobenzen	o-dichlorobenzen	Trichlorobenzen	Heksachlorobenzen
Wartość dopuszczalna		chlorobenzeny bez heksachlorobenzenu – 0,5				0,015
Wodociąg Centralny						
1992	U	0,051	0,050	0,005	0,0005	nw
	S	0,160	0,242	0,327	0,0228	nw
1993	U	0,055	0,008	0,003	0,0007	nw
	S	0,652	0,121	0,467	0,0202	nw
Wodociąg Północny						
1992	U	0,062	0,006	0,003	0,0008	nw
	S	0,194	0,045	0,038	0,0089	0,0004
1993	U	0,024	0,003	nw	nw	nw
	S	0,226	0,021	0,059	0,0090	nw

Średnie stężenia obliczono przyjmując wartość nw (nie wykryto) równą zeru

Chlorowane benzeny

W tabeli 2 zebrano wyniki oznaczeń chlorowanych pochodnych benzeny. Heksachlorobenzen nie był wykrywany w wodzie Wisły i nie występował w wodzie uzdatnionej. Inne oznaczane chlorobenzeny (mono-, di- i tri-) występowały w wodzie wiślanej w granicach od 0,0005 do 0,055 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, o-dichlorobenzen i trichlorobenzen występowały w znacznie mniejszych stężeniach niż chlorobenzen i p-dichlorobenzen, a czasami w ogóle nie były wykrywane. W procesie chlorowania wody następował gwałtowny, bo 3÷66-krotny wzrost stężeń chlorobenzenów (zanotowano maksymalny wzrost 400-krotny), w zależności od typu chlorobenzenu (od 0,0202 do 0,6520 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W wodzie pobieranej z Jeziora Zegrzyńskiego nie stwierdzono występowania heksachlorobenzenu. W wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym jednorazowo wystąpił heksachlorobenzen w stężeniu 0,0024 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pozostałe oznaczane chlorobenzeny występowały w wodzie Jeziora Zegrzyńskiego w granicach od 0,003 do 0,062 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W procesie chlorowania stężenie chlorobenzenów wzrastało 3,1÷13-krotnie (od 0,0004 do 0,226 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Stężenia chlorowanych benzenów w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym były więc znacznie niższe niż w Wodociągu Centralnym.

Lotne chlorowane węglowodory

Tabela 3 zawiera stężenia lotnych chlorowanych węglowodórów, które występowały w wodzie Wisły. Ich średnie stężenia

wahały się od 0,002 do 0,0571 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w wodzie z Jeziora Zegrzyńskiego wynosiły od 0,0004 do 0,0109 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W procesie uzdatniania wody nastąpił znaczny wzrost stężeń lotnych chlorowanych węglowodórów, tj. 34÷110-krotnie (od 0,0096 do 0,5098 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w Wodociągu Centralnym i 2,2÷37-krotnie (od 0,004 do 0,1038 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w Wodociągu Północnym. Woda do picia z Wodociągu Północnego zawierała więc znacznie mniej lotnych chlorowanych węglowodórów niż woda z Wodociągu Centralnego.

Fenole

Średnie stężenia fenoli w wodzie wiślanej wahały się od 0,07 do 0,69 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w wodzie z Jeziora Zegrzyńskiego od 0,07 do 0,53 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W wodzie po uzdatnieniu z Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego nie wykryto obecności fenoli, co świadczy o ich dobrym usuwaniu w toku procesu lub też o ewentualnej ich przemianie w chlorofenole (tab.4).

Chlorowane fenole

Chlorowane fenole występowały w wodach rzadko, osiągając średnie stężenia dla Wisły od 0,04 do 0,20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a dla Jeziora Zegrzyńskiego od 0,02 do 0,10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W czasie procesu uzdatniania stężenia chlorofenoli wzrastały znacznie, tj. 4,2÷50-krotnie (od 0,06 do 10,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w Wodociągu Centralnym oraz 3,5÷27-krotnie (0,02 do 2,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w Wodociągu Północnym (tab.5). Jakkolwiek woda do picia z Wodociągu Północnego była znacznie

Tabela 3. Średnie zawartości chlorowanych węglowodorów w wodzie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (U – ujęcie, S – sieć)

Rok		Tetrachlorek węgla	Trichloroetylen	Tetrachloroetylen	Tetrachloroetan
Wartość dopuszczalna		5,0	30,0	10,0	–
Wodociąg Centralny					
1992	U	0,0026	0,0571	0,0028	0,0020
	S	0,0268	0,5098	0,0096	0,2150
1993	U	0,0034	0,0095	0,0062	0,0390
	S	0,0154	0,3766	0,0377	0,5150
Wodociąg Północny					
1992	U	0,0033	0,0109	0,0027	nw
	S	0,0112	0,0319	0,0074	0,0040
1993	U	0,0012	0,0028	0,0022	0,0004
	S	0,0106	0,1038	0,0039	0,0009

Tabela 4. Średnie zawartości fenoli w wodzie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (U – ujęcie, S – sieć)

Rok		Fenol	2-nitrofenol	4-nitrofenol	2-metylo- -4,6-dinitrofenol	2,4-dinitrofenol	2,4-dimetylofenol
Wartość dopuszczalna		0,05	0,1	0,1	0,05	0,05	0,2
Wodociąg Centralny							
1992	U	0,20	0,03	0,07	0,13	nw	0,10
	S	nw	nw	nw	nw	nw	nw
1993	U	0,69	0,20	0,10	0,11	0,12	0,20
	S	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Wodociąg Północny							
1992	U	0,23	0,20	0,03	nw	nw	0,07
	S	nw	nw	nw	nw	nw	nw
1993	U	0,53	0,20	0,10	0,15	0,21	0,20
	S	nw	nw	nw	nw	nw	nw

lepszej jakości niż woda z Wodociągu Centralnego, to jednak chlorowane fenole występowały w stężeniach mogących powodować pogorszenie smaku i zapachu wody (WHO, 1992).

Dyskusja wyników

Poziom stężeń chlorowanych benzenów, lotnych chlorowanych węglowodorów i chlorowanych fenoli w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym w latach 1992 i 1993 był w zasadzie podobny, pomimo zastąpienia w roku 1993 chlorowania wstępnego i ozonowania tylko ozonowaniem. Tak więc wydaje się, że na poziom stężeń tych związków decydujący wpływ miało późniejsze dwukrotne chlorowanie dezynfekcyjne. Podobne zjawiska zaobserwowano dla stężeń trihalometanów [9] w toku badań prowadzonych w Wodociągu Północnym.

Porównanie średnich stężeń badanych związków z obowiązującymi normami dla wody pitnej prowadzi do wniosku, że w zasadzie woda z obu analizowanych wodociągów odpowiada normom. Jednakże zastrzeżenia mogą budzić właściwości organoleptyczne wody z powodu dość wysokich stężeń chlorofenoli i obecności geosminy, która została wykryta w wodzie uzdatnionej z Wisły. W wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego wykryto również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w tym benzo(a)piren. Bardziej szczegółowe dane zostały zamieszczone w pracy [8].

Należy podkreślić, że liczba związków organicznych, które oznaczano i których dopuszczalne stężenia w wodzie do picia są normowane, jest niewielka. Jednakże liczba toksycznych związków organicznych wykrywanych w wodzie oceniana jest na

kilkaset tysięcy, co świadczy o skali problemów analitycznych, które wymagają rozwiązania. Wszystkie te badania prowadzone są dla indywidualnych związków, lecz nie uwzględniają one synergetycznego działania wielu związków na organizm ludzki.

Wnioski

♦ Pestycydy chloroorganiczne występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego w niewielkich stężeniach. W procesie uzdatniania wody następował duży spadek zawartości pestycydów i stężenia wykrywane w warszawskiej wodociągowej były niższe od ich wartości dopuszczalnych.

♦ Polichlorowane bifenyle występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego w stężeniach nieraz przekraczających zalecane wartości (Holandia, Kanada). Uzdatnianie wody zmniejszyło zawartość PCB i ich stężenia w wodzie do picia były niższe niż wartości dopuszczalne.

♦ Chlorowane pochodne benzenu występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego (nie wykrywano heksachlorobenzenu) w zbliżonych stężeniach (od 0,005 do 0,062 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Uzdatnianie (chlorowanie) wody powodowało 3÷66-krotny wzrost stężeń tych związków w Wodociągu Centralnym i 3,1÷13-krotny w Wodociągu Północnym. Najwyższe stężenia tych substancji stwierdzono w Wodociągu Centralnym (o-dichlorobenzen – 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i chlorobenzen – 2,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Stężenia chlorowanych benzenów w wodzie do picia w Warszawie były niższe od wartości dopuszczalnych, przy czym lepszą jakość miała woda z Wodociągu Północnego. Również stężenia chlorowanych benzenów

Tabela 5. Średnie zawartości chlorofenoli w wodzie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (U – ujęcie, S – sieć)

Rok		2-chlorofenol	2,4-dichlorofenol	2,4,6-trichlorofenol	4-chloro-3-metylofenol	pentachlorofenol
Wartość dopuszczalna		–	–	–	–	10,0
Wodociąg Centralny						
1992	U	nw	nw	nw	nw	nw
	S	2,3	1,7	0,38	nw	0,06
1993	U	0,2	0,1	0,04	nw	0,04
	S	10,1	1,9	1,12	0,16	0,17
Wodociąg Północny						
1992	U	nw	nw	nw	nw	nw
	S	0,8	1,0	0,04	nw	nw
1993	U	0,1	0,1	0,03	nw	0,02
	S	2,7	1,4	0,60	0,02	0,07

w wodzie ujmowanej z Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego znajdowały się poniżej wartości dopuszczalnych.

♦ Lotne chlorowane węglowodory występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego. Woda Jeziora Zegrzyńskiego była nieco mniej zanieczyszczona tymi związkami. Ich stężenia w wodach ujmowanych były niższe od wartości stężeń dopuszczalnych. Chlorowanie wody zwiększało zawartość lotnych chlorowanych węglodorów 3,4+110-krotnie w Wodociągu Centralnym i 2,2+37-krotnie w Wodociągu Północnym. Pomimo tego wzrostu stężenia tych węglodorów nie przekraczały wartości dopuszczalnych. Najwyższe stężenia zaobserwowano dla trichloroetylen – $2,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodzie z Wodociągu Centralnego i $0,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodzie z Wodociągu Północnego.

♦ Fenole występowały w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego w znaczących stężeniach, zaś maksymalne stężenie fenoli w wodzie Wisły sięgało $1,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wszystkie badane związki fenolowe zostały usunięte w procesie uzdatniania wody, zarówno w Wodociągu Północnym jak i Centralnym. W wodzie do picia w Warszawie nie stwierdzono obecności fenoli i jego pochodnych nitrowych i metylowych.

♦ Chlorowane fenole w wodach Wisły i Jeziora Zegrzyńskiego występowały rzadko i w małych stężeniach, czasami przekraczając wartości zalecane. W procesie uzdatniania wody stężenia chlorofenoli wzrastały 4,2+50-krotnie w Wodociągu Centralnym i 3,5+27-krotnie w Wodociągu Północnym. Woda do picia z Wodociągu Centralnego zawierała sporadycznie chlorofenole w stężeniach przewyższających wartości dopuszczalne. Woda z Wodociągu Północnego miała lepszą jakość, chociaż stężenia niektórych chlorofenoli przekraczały wartości dopuszczalne. Chlorofenole, jak również sporadycznie wykrywana geosmina,

mogły powodować pogorszenie smaku i zapachu wody z obu wodociągów.

LITERATURA

1. J. DOJLIDO, J. WOYCIECHOWSKA: Zmiany fizyczno-chemiczne wskaźników zanieczyszczenia wód Wisły w przekroju Warszawy w latach 1945–1970. Materiały badawcze IMGW, seria Gospodarka Wodna i Ochrona Wód, 1974, nr 1, ss. 1-32.
2. J. KIETLIŃSKA, J. WOYCIECHOWSKA, J. DOJLIDO: Zmiany czystości wody Wisły w latach 1985–1988. Gospodarka Wodna, 1991, nr 2(51), ss. 38-40.
3. J. DOJLIDO, J. WOYCIECHOWSKA: Water quality classification of Vistula river basin in 1987. Ekol. Pol., 1989, nr 3-4(37), pp. 404-417.
4. M. PAWLACZYK-SZPIŁOWA: Jakość zdrowotna wody przeznaczonej do picia. Ochrona Środowiska, nr 3(50), 1993, ss. 11-15.
5. A. SYMONS et al.: Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. USEPA, Cincinnati 1981, p. 289.
6. J. ZERBE, M. ADAMCZEWSKA, J. SIEPAK: Występowanie chloroformu i innych THM w wodzie do picia w Poznaniu. Gospodarka Wodna, 1993, nr 1(53), ss. 20-22.
7. J. NAWROCKI: Struktura i właściwości związku mutagennego MX zidentyfikowanego w wodzie pitnej. Ochrona Środowiska, 1992, nr 2-3(46-47), ss. 11-24.
8. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach warszawskich wodociągów. Ochrona Środowiska, nr 3(50), 1993, ss. 29-31.
9. B. MISZTAK: Ozonowanie w procesie uzdatniania wody w Wodociągu Północnym w latach 1991–1993. Mat. symp. ozonu, Warszawa 1994

Organic Pollutants in the Drinking Water of Warsaw

The Warsaw Waterworks make use of polluted water intakes situated at the river Vistula and the Zegrzyńskie Lake. Untreated and treated water samples were examined for the presence of toxic organic species. Determined were organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, phenols with their methyl and nitro derivatives, chlorinated benzenes, and polynuclear aromatic hydrocarbons. The concentrations of organic compounds were

determined by GC and, in some instances, by GC/MS methods. The treatment process provided a decrease in the levels of pesticides, polychlorinated biphenyls, phenols (with their methyl and nitro derivatives) and polynuclear aromatic hydrocarbons, but concentrations of volatile chlorinated hydrocarbons and chlorinated benzenes were found to increase.