

Iwona Kalkowska, Barbara Giemza, Jacek Nawrocki

Powstawanie aldehydów w procesie ozonowania wody

Aldehydy stanowią znaczną część produktów powstających podczas ozonowania wody. Formaldehyd został uznany za czynnik rakotwórczy, wywołujący nowotwory układu oddechowego u człowieka [1,2]. Inne aldehydy powstające w procesie ozonowania wody (acetaldehyd, benzaldehyd, propanal, glioksal) również są podejrzane o powodowanie chorób nowotworowych układu oddechowego (acetaldehyd) i pokarmowego (glioksal) [2]. W Polsce, spośród aldehydów, jedynie formaldehyd znajduje się na liście związków normowanych w wodzie do picia, a jego dopuszczalna zawartość wynosi $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [3].

Aldehydy powstają głównie na drodze bezpośredniego ataku ozonu cząsteczkowego na materię organiczną znajdującą się w wodzie [4,5]. Inną możliwą przyczyną tworzenia aldehydów w procesie ozonowania jest reakcja pomiędzy związkami organicznymi, rozpuszczonymi w wodzie, a rodnikami wodorotlenowymi, które powstają wskutek rozpadu cząsteczek ozonu [4,5]. Proces rozpadu ozonu zależy od pH, przy czym zachodzi on łatwiej w środowisku zasadowym, natomiast w środowisku kwasowym, lub w obecności substancji wyłapujących wolne rodniki (np. węglany, wodorowęglany, jony octanowe), ozon cząsteczkowy jest bardziej stabilny [4,5]. Powstawanie aldehydów jest uzależnione od jakości wody poddawanej działaniu ozonu (pH, zasadowość, OWO). Czynniki wpływającymi na proces tworzenia się aldehydów są także technologiczne parametry ozonowania wody, takie jak czas kontaktu wody z ozonem oraz dawka ozonu, a raczej jej stosunek do ilości materii organicznej (OWO) [1,2,6-8].

Analityka aldehydów w wodzie jest trudna, głównie z uwagi na ich dużą polarność i reaktywność oraz niskie stężenia (rzędu ppb i ppt). Istotne stają się w tym przypadku techniki izolacji i zateżnienia. Jedną z metod, która została opracowana do oznaczania aldehydów w wodzie, opiera się na rzadko stosowanej w rutynowych analizach technice derywatywacji za pomocą PFBOA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylamina) [9-12].

Przedmiotem niniejszej pracy było określenie zależności pomiędzy powstawaniem aldehydów a warunkami technologicznymi procesu ozonowania wody oraz jakością wody surowej. Badano wpływ następujących czynników na przebieg powstawania aldehydów: dawka ozonu (jej stosunek do OWO), czas kontaktu wody z ozonem, pH, zasadowość oraz temperatura wody poddawanej ozonowaniu.

Metodyka badań

Próbki wody stosowanej w badaniach pochodziły ze stacji pilotowo-modelowej zasilanej wodą powierzchniową oraz ze sta-

Tabela 1. Charakterystyka składu wody surowej

Parametr, jednostka	Woda podziemna	Woda powierzchniowa
OWO, gC/m^3	3,3	8,5 (7,2+9,9)
Barwa, gPt/m^3	3	17 (12+22)
Mętność, g/m^3	1	4(2+6)
Zasadowość, val/m^3	6,1	2,9
pH, —	6,7	7,8
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	18	3
Dawka ozonu, gO_3/m^3	1,1+6,6	2,6+3,4
Czas kontaktu wody z ozonem, min.	15	12

cji modelowej w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody UAM w Poznaniu, zasilanej wodą podziemną. W tabeli 1 zebrano niektóre parametry wody oraz warunki procesu ozonowania dla obu stacji.

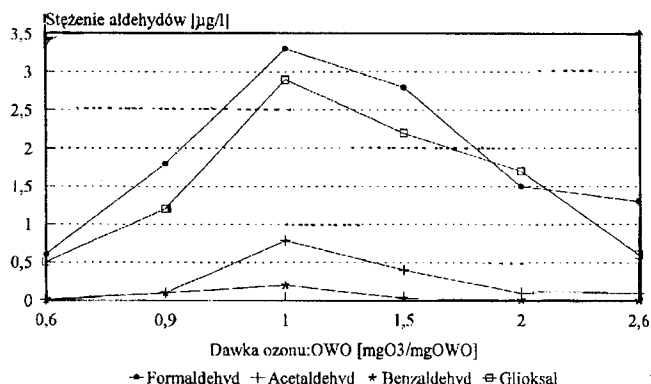
Próbki wody powierzchniowej były pobierane i utrwalane (steż. H_2SO_4) na miejscu, a następnie analizowane po przewiezieniu do Poznania (w ciągu 36 h). Wodę surową poddawano procesowi ozonowania, a następnie analizowano pod kątem wartości aldehydów. Próbki wody podziemnej były analizowane na miejscu, bezpośrednio po pobraniu. Do oznaczania aldehydów w wodzie zastosowano kolejno:

- technikę derywatywacji za pomocą PFBOA [8,11],
- ekstrakcję otrzymanych oksymów za pomocą rozpuszczalnika organicznego (heksan),
- technikę chromatograficzną (GC/ECD) służącą do rozdzielania oraz analizy jakościowej i ilościowej.

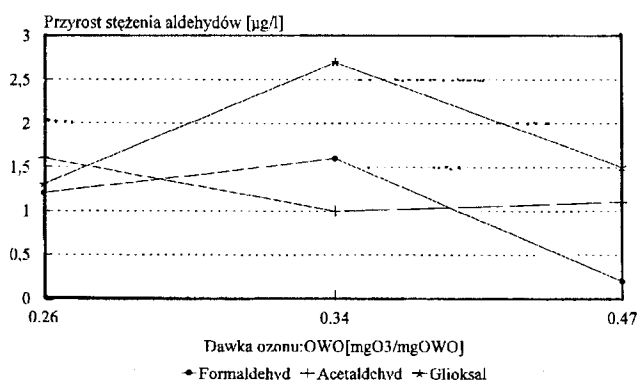
W celu identyfikacji aldehydów oraz ich analizy ilościowej wykorzystano standardy preparowane w analogiczny sposób jak badane próbki [8,11].

Dyskusja wyników

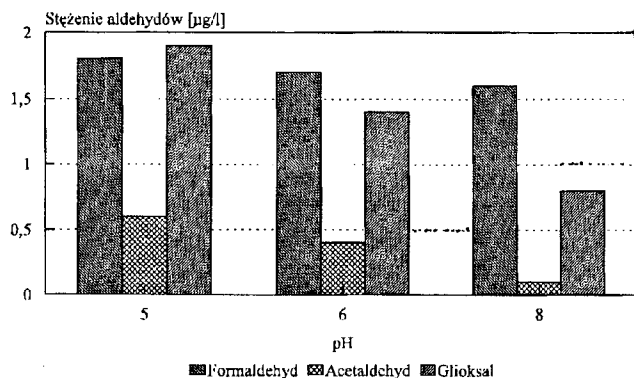
Ozonowaniu poddawano wodę powierzchniową z rzeki oraz wodę podziemną. Obie wody różniły się parametrami fizyczno-chemicznymi, takimi jak OWO, pH, zasadowość, temperatura i inne. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wpływ stosunku dawki ozonu do OWO na tworzenie się aldehydów podczas ozonowania wody. Z wykresów wynika, że ilości aldehydów wzrastają wraz ze wzrostem dawki tylko do pewnego momentu, a dalszy wzrost dawki ozonu powoduje spadek ilości aldehydów. Maksymalna ilość powstających aldehydów przypada jednak dla różnych wartości stosunku dawki ozonu do OWO: dla wody podziemnej przy $1,0 \text{ gO}_3/\text{gC}$, natomiast dla wody powierzchniowej przy $0,34 \text{ gO}_3/\text{gC}$, w przypadku formaldehydu i glioksalu oraz $0,26 \text{ gO}_3/\text{gC}$ dla acetaldehydu. Różnice między wartościami maksymalnymi dla obu wód mogą wynikać z różnic w jakości wody



Rys. 1. Zależność powstawania aldehydów w wodzie podziemnej od stosunku $O_3:OWO$



Rys. 2. Zależność powstawania aldehydów w wodzie powierzchniowej od stosunku $O_3:OWO$

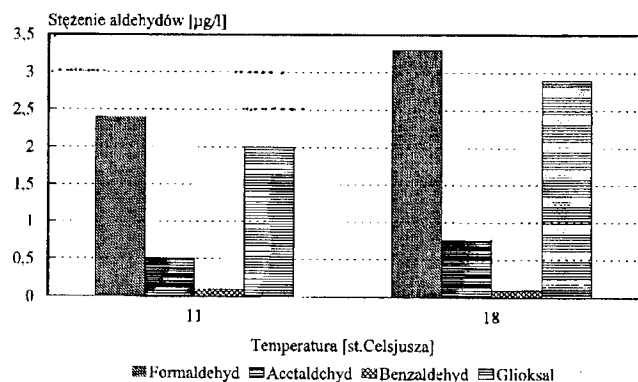


Rys. 3. Zależność powstawania aldehydów w wodzie podziemnej od pH wody

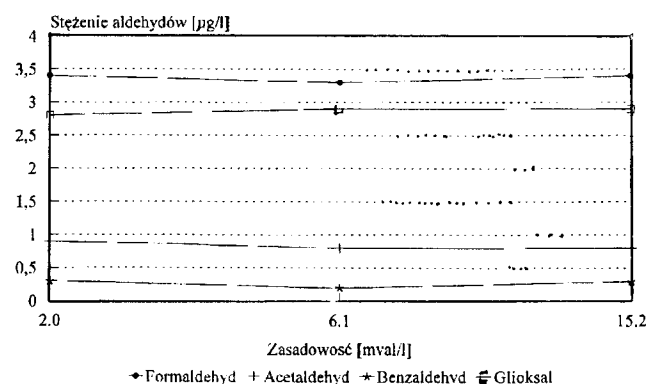
surowej. Istotną rolę może tu odgrywać pH wody, które w przypadku wody powierzchniowej było wyższe. Autorzy zajmujący się powstawaniem aldehydów w procesie ozonowania potwierdzają taką tendencję [1,2,6], tzn. wzrost ilości aldehydów do pewnego momentu, a potem spadek. W zależności jednak od składu i parametrów fizyczno-chemicznych wody, maksimum to przypadać może dla różnych wartości stosunków dawki $O_3:OWO$. Przykładowo, wzrost stosunku dawki $O_3:OWO$ od 0,5 do 1,0 powoduje wzrost produkcji aldehydów, a dalszy wzrost dawki ozonu ($O_3:OWO=2,0$) powoduje spadek ilości aldehydów na skutek ich destrukcji [1].

Zależność tworzenia się aldehydów od pH i temperatury wody podziemnej poddawanej ozonowaniu przedstawiają rysunki 3 i 4.

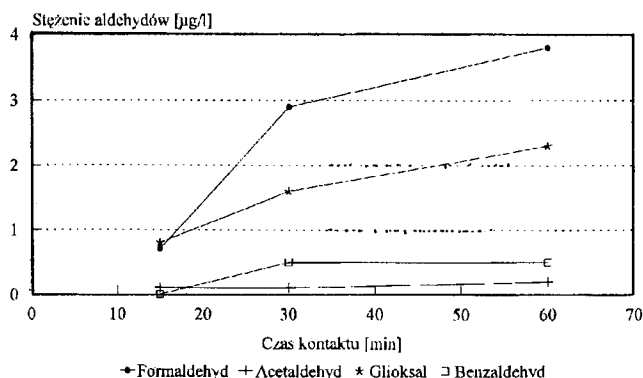
Produkcja aldehydów przy wyższych wartościach pH spadała (rys.3). Rezultat ten może potwierdzać hipotezę wskazującą na powstawanie aldehydów głównie na drodze bezpośredniej reakcji



Rys. 4. Zależność powstawania aldehydów w wodzie podziemnej od temperatury wody



Rys. 5. Zależność powstawania aldehydów w wodzie podziemnej od zasadowości wody



Rys. 6. Zależność powstawania aldehydów w wodzie podziemnej od czasu kontaktu wody z ozonem

ozonu cząsteczkowego z cząstkami materii organicznej. Do podobnych wniosków doszli autorzy innej pracy na ten temat [1], wykazując odwrotnie proporcjonalny wpływ pH wody na tworzenie aldehydów, przy stałym stosunku dawki ozonu do OWO ($1,0 \text{ gO}_3/\text{gC}$). W przypadku badanej wody podziemnej stosunek dawki ozonu do OWO wynosił również $1,0 \text{ gO}_3/\text{gC}$.

Temperatura wody surowej również wpływa na ilości tworzone aldehydów (rys.4). W przypadku formaldehydu, acetaldehydu i glioksalu wzrost temperatury z 11°C do 18°C spowodował wzrost ilości aldehydów o około 50%; jedynie w przypadku benzaldehydu nie zauważono różnic. Wpływ temperatury wody na powstawanie aldehydów w czasie ozonowania dotychczas w literaturze nie był poruszany.

Zależności pomiędzy zasadowością wody a produkcją aldehydów, przy stałym pH wody ($\text{pH}=6,7$), wskazują na brak wyraźnego wpływu tego parametru (rys.5). Podobne wyniki uzyskali autorzy

pracy [1], co może również odrzucać reakcję rodnikową jako źródło aldehydów. Wzrost zasadowości powoduje bowiem zmniejszanie ilości wolnych rodników wodorotlenowych. Gdyby więc za powstawanie aldehydów odpowiedzialna była reakcja rodnikowa, to wraz ze wzrostem zasadowości powinien nastąpić spadek produkcji aldehydów.

Bardzo ważnym parametrem procesu ozonowania jest czas kontaktu wody z ozonem (rys.6), który ma wprost proporcjonalny wpływ na proces powstawania aldehydów. W przypadku acetaldehydu i benzaldehydu, po 30 min ozonowania, stężenie aldehydów zatrzymuje się na pewnym poziomie, natomiast w przypadku formaldehydu i glioksalu jeszcze wzrasta.

Wnioski

♦ Wzrost dawki ozonu (oraz jej stosunku do OWO) powoduje do pewnego momentu wzrost ilości powstających aldehydów, po czym, począwszy od pewnej dawki, następuje spadek ich ilości (dawka ta jest uzależniona od jakości wody surowej).

♦ Czas kontaktu wody z ozonem wpływa wprost proporcjonalnie na powstawanie aldehydów.

♦ Wzrost temperatury wody prowadzi do powstawania większych ilości aldehydów (formaldehyd, acetaldehyd i glioksal) podczas ozonowania; jedynie w przypadku benzaldehydu nie zauważono wpływu temperatury na jego powstawanie.

♦ Odczyn wody poddawanej ozonowaniu odgrywa ważną rolę z uwagi na obniżanie ilości powstających aldehydów wraz ze wzrostem pH.

♦ Zasadowość wody nie wpływa na powstawanie aldehydów podczas ozonowania wody.

LITERATURA

1. D.S. SCHECHTER, P.C. SINGER: Formation of aldehydes during ozonation. *Ozone Sci. Eng.*, 1995, Vol. 17, pp. 53.

2. W.B. ANDERSON, P.M. HUCK et.al.: Ozone byproducts formation in three different types of surface waters. *Proc. AWWA Water Quality Technology Conference*, San Francisco 1994.
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r. (zał. nr 1). *Dz.U.* nr 35, poz. 205.
4. J. HOIGNE: *The Chemistry of Ozone in Water. Process Technologies for Water Treatment*. Plenum Publishing Corporation. New York 1988.
5. P.C. SINGER: Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal AWWA*, 1990, Vol. 82, No. 10, pp. 78.
6. J. NAWROCKI, I.KALKOWSKA: Ozonation byproducts and their analysis. *Polish Journal Environmental Studies* (praca w druku).
7. W.E. COLEMAN, J.W. MUNCH et.al.: Ozonation/post-chlorination of humic acid: A model for predicting drinking water disinfection byproducts. *Ozone Science Engineering*, 1992, Vol. 14, pp. 51.
8. H.S. WEIBERG, W.H. GLAZE et.al.: Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation. *Journal AWWA*, 1993, Vol. 85, No. 5, pp. 72.
9. H. YAMADA, I. SOMIYA: The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBOA method. *Ozone Sci. Eng.*, 1989, Vol. 11, No. 2, pp. 125.
10. W.H. GLAZE, M. KOGA, D. CANCELLA: Ozonation byproducts: 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Environmental Science Technology*, 1989, Vol. 23, No. 7, pp. 838.
11. M.J. SCLIMENTI, S.W. KRASNER: Ozone disinfection byproducts: Optimization of the PFBHA derivatization method for the analysis of aldehydes. *Proceedings of American Water Works Association Water Quality Technology Conference*, San Diego 1990.
12. D. CANCELLA, Ch. CHOU et.al.: Characterization of the PFBOA derivatives of some aliphatic mono- and dialdehydes and quantitative water analysis of these aldehydes. *Journal AOAC International*, 1992, Vol. 75, No. 5, pp. 842.

Formation of Aldehydes in the Course of the Ozonation Process

The disinfectants used in water treatment react with natural organic matter to form aldehydes. Of the oxidants which are in use now ozone produces the highest concentration of aldehydes. Many of these compounds are mutagenic (e.g., formaldehyde, acetaldehyde or glyoxal). Analysis of aldehydes is difficult due to their polarity and low concentration (ppb, ppt). Direct aqueous derivatization, with PFBOA (O-(2,3,4,5,6,-pentafluorobenzyl)hydroxylamine), was found to be useful for analysis. The objective of this study was to evaluate the formation of ozonation byproducts according to

treatment conditions (ozone dose, contact time) and raw water type (pH, alkalinity, temperature, TOC). The experiments were run with surface-water and groundwater samples. Aldehydes were analyzed by the PFBOA derivatization method and the GC-ECD technique. Production of aldehydes was proportional to the ozone:TOC ratio, and decreased with the increasing ozone dose. Aldehyde formation was also pH-dependent: lower amounts of aldehydes were produced at higher pH. Alkalinity was found to have no effect on aldehyde production.