

JADWIGA RENATA OCHOCKA, JANINA GROCHMALICKA-MIKOŁAJCZYK

BADANIA STOPNIA ELIMINACJI WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) Z WODY UZDATNIANEJ

CZ. II. ELIMINACJA WWA W TRAKCIE STOSOWANIA PROCESÓW UZDATNIANIA WODY

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Instytutu Chemii Akademii Medycznej
w Poznaniu

Kierownik: prof. dr hab. J. Pawlaczyk

Oceniono skuteczność eliminacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na poszczególnych etapach procesu otrzymywania wody wodociągowej.

Występujące w coraz wyższych stężeniach w wodach powierzchniowych wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią poważny problem w procesach uzdatniania wody.

Właściwości fizykochemiczne WWA [1] powodują, że efektywność wykorzystywanych metod oczyszczania jest niejednakowa. Ze względu na adsorbowanie się WWA na zawiesinach, do niejednorodnej ich eliminacji prowadzą takie metody uzdatniania jak koagulacja, flokulacja [17, 20] oraz procesy filtracji i sedymentacji [2, 4, 5].

Dużą skutecznością w eliminacji WWA odznaczają się metody biologicznego oczyszczania [7]. Dezynfekcja wody chlorem w małym stopniu przyczynia się do przekształceń WWA w nietoksyczne chloropochodne [13]. Korzystniejsze efekty uzyskiwane są podczas stosowania dwutlenku chloru [15]. Skuteczną metodą w eliminacji WWA z wody jest ozonowanie [11, 12, 16] oraz filtracja na węglu aktywowanym jak również stosowanie tych metod równocześnie. Szczególną rolę w procesie uzdatniania wody przypisuje się filtrom powolnym [4].

Doniesiono o występowaniu WWA w zróżnicowanych stężeniach w glebie [2] i wzroście zawartości tych związków w osadach dennych w ciągu ostatniego stulecia [14].

W uprzednich sporadycznych badaniach wykazano obecność WWA w wodzie rzecznej i uzdatnianej [10] oraz w osadach dennych stawów infiltacyjnych [9].

Produkcja wody do picia w wybranej stacji miejskiego wodociągu oparta jest o wodę rzeczna, w niewielkim stopniu wykorzystania naturalnej wody gruntowej. Woda rzeczna infiltrowuje w sposób naturalny na drodze infiltracji brzegowej oraz infiltracji sztucznej przez dna stawów infiltacyjnych, zasilając wody podziemne terenu przyległego.

Stąd za pomocą nawierconych studni sprowadzana jest (lewarami) jako „woda surowa” do studni zbiorczej. Dalsze uzdatnianie wody polega na działaniu tlenu, w procesie napowietrzania. Częściowo odżelaziona i odmanganiona woda podlega filtracji na filtrach pospiesznych. Nastę-

nie stosuje się dezynfekcję na drodze chlorowania, po czym jako tzw. „woda czysta” zostaje wprowadzana do sieci wodociągowej.

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności stosowanych procesów uzdatniania w wybranej stacji wodociągów w odniesieniu do eliminacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał i metodyka

Badania zawartości WWA prowadzono w wodzie uzyskiwanej na kolejnych etapach jej uzdatniania w stacji wodociągów. Materiał do badań stanowiły próbki wody pobierane w odstępach 2—3 tygodniowych w okresie od XII.1974 do VII.1977 roku:

- a) z rzeki Warty,
- b) przed napowietrzaniem — zwanej dalej „wodą surową”,
- c) po procesie dezynfekcji (chlorowanie) zwane dalej „wodą czystą”.

Proces infiltracyjny badano w stawie infiltracyjnym nr 12, zasilanym bezpośrednio z rzeki Warty. Pobierano przy napełnionym stawie w roku 1974 (marzec) próbki wody i gruntu:

- a) w trakcie procesu infiltracji z głębokości 0,25; 0,75; 1,00; 3,00; 5,00 m,
- b) próbki wody ze studni głębinowych nr 125, 140 znajdujących się w pobliżu stawu infiltracyjnego.

Próbki wody analizowano w sposób podany w I części pracy [8]. Próbki gruntu natomiast suszono w temp. 105°C do stałego ciężaru i ekstrahowano w aparacie Soxhleta (15 g wysuszonego gruntu za pomocą 250 cm³ benzenu) [4]. Dalsze oznaczenia przeprowadzono analogicznie jak w przypadku próbek wody.

WYNIKI BADAŃ

Analiza chromatograficzna w badanych próbkach z różnych etapów uzdatniania, zarówno wody jak i gruntu złoża filtracyjnego wytypowanego stawu infiltracyjnego, wskazywała zawsze na obecność sześciu WWA: benzo(a)pirenu — B(a)P, benzo(b)fluorantenu — B(b)F, benzo(k)fluorantenu — B(k)F, indeno(1, 2, 3-cd)pirenu — IP, benzo(g, h, i) perylenu — B(ghi)P, fluorantenu — Fl, objętych normą WHO dla wód do picia [19].

Oznaczenia spektrofotometryczne pozwoliły na uchwycenie stopnia zanieczyszczenia badanych próbek wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

Charakteryzując stopień zanieczyszczenia wody na różnych etapach jej uzdatniania porównano zawartości poszczególnych WWA i sumy tych związków (tabela I) w 58 próbkach wody, pobieranych przez okres dwóch i pół lat.

We wszystkich przypadkach najwyższe stężenia WWA oznaczono w wodzie z Warty, najniższe w wodzie „czystej”.

Analizując I etap uzdatniania (infiltracja w stawach infiltracyjnych) porównano uzyskane wyniki średnich zawartości WWA w wodzie z Warty i w wodzie „surowej”, uwzględniając okres trwania procesu infiltracji.

Dla oceny statystycznej przeprowadzono test istotności. Istotność różnic pomiędzy przedstawionymi wartościami średnimi oznaczono testem *t-Studenta* i przedstawiono w tabeli II.

Tabela I. Zawartość WWA oznaczonych w próbkach wody z Warty, „surowej” i „czystej” pobieranych w okresie od XII.1974 do VII.1977 roku

Woda	C (ng/dm ³)	WWA					Σ WWA
		B/a/P	Fl	B/b/F	B/k/F	B/ghi/P	
Warta	zakres	2-82	163-900	3-270	3-58	21-537	203-1252
	\bar{X}	21,6	424,6	50,4	13,6	113,3	622,7
	SD	±14,2	±180,3	±52,7	±12,9	±91,4	±256,0
„Surowa”	zakres	3-43	100-688	2-83	2-34	13-468	156-912
	\bar{X}	10,4	280,1	27,3	8,4	93,1	416,6
	SD	±9,1	±123,1	±25,5	±7,5	±94,3	±257,2
„Czysta”	zakres	1-36	63-450	1-107	1-27	2-425	104-759
	\bar{X}	7,6	200,7	23,1	6,8	55,5	288,9
	SD	±7,4	±102,2	±23,2	±6,1	±46,7	±128,6

Liczebność: 58

 \bar{X} — zawartość średnia

SD — odchylenie standardowe

Tabela II. Porównanie średnich zawartości WWA pomiędzy wodą z „Warty” a „surową” (I etap uzdatniania — proces infiltracji)

Wskaźniki statystyczne	Σ WWA	B/a/P	Fl
\bar{X}_1	656,7	23,1	446,5
SD ₁	±216,6	±17,2	±160,5
\bar{X}_2	410,9	11,4	269,9
SD ₂	±220,3	±9,3	±141,6
Istotność różnicy pomiędzy \bar{X}_1 i \bar{X}_2	t = 5,30 p < 0,001	t = 3,77 p < 0,001	t = 5,47 p < 0,001

Liczebność: 27

 \bar{X} — średnie zawartości WWA w wodzie Warty (\bar{X}_1) i „surowej” (\bar{X}_2)SD₁, SD₂ — odchylenie standardowe \bar{X}_1 , \bar{X}_2

Analizę procesu infiltracji poszerzono oznaczeniami zawartości wybranych WWA w wodzie i w złożu filtracyjnym stawu infiltracyjnego. Wyniki przedstawiono w tabeli III.

Tabela III. Zawartość WWA w próbkach ze złoża filtracyjnego

Głębokość (m)	Woda C (ng/dm ³)			Grunt C (ng/kg suchej masy)		
	B(a)P	B(ghi)P	Fl	B(a)P	B(ghi)P	Fl
Staw	9	18	95	—	—	—
0,25	9	20	145	92	215	2730
0,75	12	16	270	—	—	—
1,00	14	22	615	124	345	3230
3,00	8	27	769	197	667	5700
5,00	9	31	900	98	307	6860

W tabeli IV zamieszczono wyniki przeprowadzonych ponadto oznaczeń zawartości wybranych WWA w wodzie ze studni zbiorczej i studni głębinowych, eksploatowanych przez stację wodociągów.

Tabela IV. Zawartość WWA w próbkach wód głębinowych

Miejsce pobrania	C (ng/dm ³)		
	B(a)P	B(ghi)P	Fl
Studnia nr 140	7	21	48
Studnia nr 125	6	17	35
Studnia zbiorcza	9	15	68

Porównując poziom związków w wodzie „surowej” i „czystej” oceniono skuteczność procesów filtracji na filtrach pospiesznych oraz chlorowania.

Ocenę statystyczną przeprowadzono analogicznie jak w przypadku wyżej opisanym. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli V.

Tabela V. Porównanie średnich zawartości WWA pomiędzy wodą „czystą” a „surową” (filtracja na filtrach pospiesznych i chlorowanie)

Wskaźniki statystyczne	Σ WWA	B/a/P	Fl
\bar{X}_1	410,9	11,4	269,9
SD ₁	±220,3	±9,3	±141,6
\bar{X}_2	282,0	7,6	191,1
SD ₂	±151,3	±8,6	±101,3
Istotność różnicy pomiędzy \bar{X}_1 i \bar{X}_2	t = 4,62 p < 0,001	t = 1,74 nie istotne	t = 2,81 p < 0,01

Liczebność: 27

\bar{X} — średnie zawartości WWA w wodzie „surowej” (\bar{X}_1) i „czystej” (\bar{X}_2) w ng/dm³
SD₁ i SD₂ — odchylenie standardowe \bar{X}_1 i \bar{X}_2

Dla oceny zastosowanego procesu uzdatniania przeanalizowano uzyskane zawartości WWA w próbkach wody z Warty i wody „czystej”. Wyniki przedstawiono w tabeli VI.

Tabela VI. Porównanie średnich zawartości WWA pomiędzy wodą z Warty a „czystą” (ocena pełnego procesu uzdatniania)

Wskaźniki statystyczne	Σ WWA	B/a/P	Fl
\bar{X}_1	656,7	23,1	446,5
SD ₁	±216,6	±17,2	±160,5
\bar{X}_2	282,0	7,6	191,1
SD ₂	±151,3	±8,5	±101,3
Istotność różnicy pomiędzy \bar{X}_1 i \bar{X}_2	t = 8,20 p < 0,001	t = 5,25 p < 0,001	t = 7,03 p < 0,001

Liczebność: 27

\bar{X} — średnie zawartości WWA w wodzie z Warty (\bar{X}_1) i czystej (\bar{X}_2) w ng/dm³
SD₁ i SD₂ — odchylenie standardowe \bar{X}_1 i \bar{X}_2

Na podstawie uzyskanych danych obliczono średni stopień eliminacji WWA na poszczególnych etapach uzdatniania wody (tabela VII).

Tabela VII. Średni stopień eliminacji WWA w trakcie uzdatniania wody

Proces uzdatniania	Eliminacja (%)	
	ΣWWA	B(a)P
Infiltracja	44,3	61,0
Filtracja na filtrach pospiesznych i chlorowanie	33,5	30,4
Cały proces uzdatniania	63,2	71,4

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania miały na celu oznaczenie poziomu zanieczyszczeń wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) wody uzdatnianej oraz określenie skuteczności metod uzdatniania stosowanych w stacji wodociągów w eliminacji tych związków.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano we wszystkich próbkach obecność sześciu WWA, ujętych w normie WHO.

Analizując otrzymane zawartości WWA w próbkach wody na poszczególnych etapach uzdatniania stwierdzono spadek zawartości WWA: woda z Warty od 203 do 1252 ng/dm³, średnio 622,7 ng/dm³, „surowa” — od 156 do 912 ng/dm³, średnio 412,6 ng/dm³, „czysta” od 104 do 759 ng/dm³, średnio 288,9 ng/dm³ (tabela I).

Ocenę skuteczności eliminacji WWA na poszczególnych etapach uzdatniania przedstawiono na podstawie testu istotności różnic ich średnich zawartości w próbkach pobieranych w ciągu całego okresu badań (tabela II, V, VI).

Analizę procesu infiltracji poszerzono oznaczeniami zawartości WWA w wodzie i gruncie filtracyjnym jednego ze stawów infiltracyjnych. Uzyskane wyniki (tab. III) wskazują, że stężenia trzech wybranych WWA w wodzie infiltrującej do głębokości 5,00 m nie zmniejszają się.

B(a)P występuje w zbliżonych stężeniach prawie na wszystkich głębokościach. Zawartość Fl zwiększa się wraz ze wzrastającą głębokością warstwy filtrującej, natomiast stężenie B(ghi)P rośnie tylko nieznacznie.

W gruncie filtracyjnym, pobieranym z różnych poziomów, związki te występowały w stężeniach wzrastających. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wytypowany staw infiltracyjny jest eksploatowany od około 50 lat, co mogło doprowadzić do kumulacji tych związków.

Pełną ocenę tego procesu należałoby jednak przeprowadzić na podstawie oznaczeń WWA w wodzie i w gruncie pod dnem większej ilości stawów infiltracyjnych, w połączeniu z analizą geologiczną warstw filtrujących.

Zawartość WWA w próbkach wód ze studni głębinowych i studni zbiorczej (tab. IV) była zbliżona do ich stężenia w wodzie ze stawu infiltracyjnego i górnych warstw złoża filtracyjnego.

Analiza stopnia oczyszczania wody z WWA w procesie filtrowania na filtrach pospiesznych oraz podczas chlorowania wykazała, że w niewielkim stopniu ulegają zmniejszeniu stężenia tych związków (tab. IV, VII). Tak więc należy stwierdzić, że filtrowanie na filtrach pospiesznych i chlorowanie nie odgrywa zasadniczej roli w eliminacji WWA z wody.

Oceniając skuteczność całego systemu uzdatniania w stacji wodociągów należy podkreślić, że sumaryczna zawartość WWA obniżała się średnio o 63,2% a w przypadku B(a)P — o 71,4%.

Dopuszczalna zawartość sześciu WWA w wodzie do picia określona przez WHO nie powinna przekraczać 200 ng/dm³ [19].

Uzyskane średnie stężenie sumy WWA w wodzie uzdatnionej wynosiło 288 ng/dm³. Wyniki oznaczeń B(a)P w wodzie uzdatnionej w wodociągach wykazały średnio 8 ng/dm³ i również przekraczają normę Ustawodawstwa ZSRR, według której maksymalne stężenie tego związku w zbiornikach wodnych wynosi 5 ng/dm³ [18].

WNIOSKI

1. W próbkach wody na poszczególnych etapach uzdatniania występują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, objęte normą WHO dla wód do picia.

2. Najskuteczniejszy etap uzdatniania w eliminacji WWA z wody stanowi proces infiltracji w stawach infiltracyjnych.

3. Podczas stosowanego w stacji wodociągów technologicznego procesu uzdatniania wody eliminacja WWA zachodzi średnio w ok. 63%. W przypadku wysokich zawartości tych związków w ujmowanej wodzie rzecznej nie osiąga się stężenia WWA odpowiadającego normie WHO.

4. Dla utrzymania w wodzie „czystej” zawartości WWA na poziomie określonym przez normy sanitarne, konieczna jest stała kontrola stężeń tych związków w ujmowanej wodzie oraz dobranie odpowiedniej technologii uzdatniania wody.

Я. Р. Охоцка, Я. Грохмалицка - Миколайчик

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ЭЛИМИНАЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАУ) ИЗ ВОДЫ ВО ВРЕМЯ ЕЁ ОЧИСТКИ ВОДОПРОВОДНОЙ СТАНЦИЕЙ

Ч. II. Элиминация ПАУ во время применяемых процессов очистки воды

Резюме

Оценивалась эффективность системы очистки воды в одной из городских водопроводных станций с точки зрения элиминации ПАУ. Оценка проводилась на основании 3-летних параллельно выполняемых определений содержания этих соединений: а) в воде поступающей из реки Варты, б) в „сырой” воде, в) в „чистой” воде.

Уровень определяемых соединений в воде во время полного процесса очистки понижается в среднем на 63% для суммы ПАУ и на 71% для Б/а/п. Основную роль играет процесс инфильтрации, во время которого из воды удаляется 44,3% суммы ПАУ в том числе 61% Б/а/п. Процесс фильтрации на скорых фильтрах и хлорирование в меньшей степени лишают воду ПАУ.

В водопроводной питьевой воде санитарные требования, установленные ВОЗ, иногда превышены. Содержание суммы ПАУ составляет от 101 до 548 нг/л (в среднем 188 нг/л). Содержание Б/а/п также колеблется в больших пределах: от 1 до 35 нг/л (в среднем 8 нг/л), неоднократно превышая уровень, допускаемый стандартом санитарного законодательства СССР.

Установлено, что в случае высокого содержания ПАУ в поступающей воде применяемые технологические процессы не удаляют в достаточной степени этих соединений.

J. R. Ochocka, J. Grochmalicka-Mikołajczyk

STUDIES ON THE ELIMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS (PAH) DURING TREATMENT OF DRINKING WATER IN A
MUNICIPAL WATER-SUPPLY STATION

II. Elimination of PAH during the process of treatment of water in municipal
water-supply station.

Summary

PAH were determined during 3 years in the following water samples: water from the Warta-River, „raw” water and „pure” water.

The total content of PAH determined in the water decreases during the treatment up to 563% and for B(a)P up to 71%. Important is the influence of the infiltration process, because 44,3% of total PAH can be eliminated from water and especially 61% of B(a)P. Infiltration of quick filtering beds and chlorination decreases less the content of PAH in water.

Potable water from the water-supply station exceeds sometimes, the sanitary requirements of the WHO; the total concentration of PAH is 101 to 548 ng/dm³, mean 288 ng/dm³. The content of B(a)P ranged from 1 to 35 ng/dm³, mean 8 ng/dm³, surpassing often the Soviet Sanitary Regulation.

It was found, that at high concentrations of PAH in the water-intake, the methods of treatment can not eliminate them sufficiently.

PIŚMIENICTWO

1. *Andelmann J. B., Süess M. J.*: PAH in the water environment. Bull. Wld. Hlth. Org. 1970, 43, 479. — 2. *Borneff J., Fischer R.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part X, XI, Arch. Hyg. Bakt., 1962, 146, 334, 430. — 3. *Borneff J., Fischer R.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part VIII, Investigations on filter activated-carbon after utilization in water (treatment) plant. Arch. Hyg. Bakt., 1962, 146, 1. — 4. *Borneff J., Fischer R.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part IX. Investigations on filter mud of lake water (treatment) plant for PAH., Arch. Hyg. Bakt. 1962, 146, 183. — 5. *Borneff J., Knorr R.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part III. Quantitative investigations of solubility, filtration, adsorption and penetration depth., Arch. Hyg. Bakt. 1960, 144, 81. — 6. *Borneff J., Kunte H.*: Cancerogene Substanzen in Wasser und Boden. Part XIV.. Weitere Untersuchungen über polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Erdproben. Arch. Hyg. Bakt., 1963, 147, 401. — 7. *Borneff J., Kunte H.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part XIX. The effect of sewage purification on PAH., Arch. Hyg. Bakt. 1967, 151, 202. — 8. *Borneff J., Kunte H.*: Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden., Part XXVI. Routinemethode zur Bestimmung von polyzyklischen Aromaten in Wasser., Arch. Hyg. Bakt. 1969, 153, 220. — 9. *Grabarczyk D.*: Badania nad stopniem mineralizacji substancji organicznych w osadach stawów infiltracyjnych ze szczególnym uwzględnieniem policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Praca magisterska., Wyd. Farm. AM Poznań, 1973. — 10. *Grochmalicka-Mikołajczyk J., Ratajczyk D.*: Policykliczne węglowodory aromatyczne w wodzie rzeki Warty przed i po jej oczyszczeniu. Arch. Ochr. Środ., 1976, 2, 167.
11. *Grochmalicka-Mikołajczyk J., Ochocka J. R., Lulek J.*: Wpływ ozonowania na zawartość wielopięścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodach. Gaz Woda i Technika Sanitarna., 1979, 53, 74. — 12. *Ilnicki A. P., Khesina A. Y., Cherkinsky S. N., Shabad L. M.*: Effect of ozonation on AH including carcinogens., Gig. i San., 1968, 33, 8. — 13. *Müller F. E., Reichert J. K.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part XXV. Examination through animal tests of the carcinogenicity of chlorinated derivatives of BP., Arch. Hyg. Bakt. 1969, 153, 26. — 14. *Müller G.*: Sedimentary Record of Heavy Metals and PAH in Lake Constance., Naturwissenschaften, 1977, 64, 427. — 15. *Reichert J. K.*: Carcinogenic substances in water and soil. Part XXIII., XXIV. The removal of PAH with ClO₂ while treating drinking water: isolation and identification of the BP derivative products., Arch. Hyg. Bakt. 1968, 152, 265, 277. — 16. *Reichert J. K.*: Examination

of the elimination of carcinogenic PAH in drinking water treatment with special consideration of ozone., *Gaz-u. Wass. Fach.* 1969, 110, 477. — 17. Reichert J., Kunte H., Engelhardt K., Borneff J.: Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. Part XXVII. Weitere Untersuchungen zur Eliminierung kanzerogener polyzyklischer Aromaten aus Abwasser., *Zbl. Bakt. Hyg.* 1971, 155, 18. — 18. Shabad L. M., Ilnicki A. P.: K itogam diskusii po gigenicheskomu normirovaniu kancerogennykh wieszczestw. *Gig. i San.*, 1976, 5, 91. — 19. World Health Organization International Standards for Drinking Water, 3rd Edition, Genewa, 1971. — 20. Zarubin G. P., Nowikow J. W.: Barierna rol wodoprowodnykh sooruzhenij., *Gig. i San.* 1976, 4, 72.

Dn.: 10.VII.1979 r. (poprawiono 31.V.1980 r.)
60-242 Poznań, ul. Palacza 18/25