



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

Wydział Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Anna Olejnik

Ocena jakości wody produkowanej w Zakładzie Centralnym

SUW Filtry w Warszawie.

Czy możliwa jest rezygnacja z dezynfekcji chemicznej?

Praca wykonana w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody wydziału Chemii
i przedstawiona Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A.
Mickiewicza w Poznaniu celem uzyskania tytułu doktora nauk chemicznych

Promotor: Prof. dr hab. Jacek Nawrocki

Poznań 2018

*Składam serdeczne podziękowania dla
Promotora pracy za poświęcony mi czas i cenne uwagi
przekazywane podczas pisania pracy.
Za wszechstronną pomoc, która była dla mnie
dużym wsparciem.*

*Składam serdeczne podziękowania dla Zarządu
Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji
w m.st. Warszawie za umożliwienie mi wykorzystania
wyników badań z SUW Filtry na potrzeby niniejszej pracy.*

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów	7
1. Wstęp	9
2. Przegląd literatury	11
2.1. Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi	11
2.2. Rodzaje wód ujmowanych na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do picia	11
2.2.1. Wody podziemne.....	11
2.2.2. Wody powierzchniowe.....	11
2.3. Pierwiastki biogenne zawarte w wodzie poddawanej uzdatnianiu	13
2.3.1. Azot	13
2.3.2. Fosfor	14
2.3.3. Węgiel	16
2.4. Stabilność biologiczna wody.....	18
2.4.1. Rola materii organicznej w wodzie.....	22
2.4.2. Frakcje Ogólnego Węgla Organicznego	23
2.4.3. Mikroorganizmy w wodzie uzdatnionej.....	28
2.5. Procesy jednostkowe uzdatniania wód powierzchniowych	29
2.5.1. Proces infiltracji	30
2.5.2. Proces koagulacji.....	30
2.5.3. Utlenianie i sorpcja na GWA.	31
2.5.4. Dezynfekcja wody.....	33
2.5.4.1. Dezynfekcja chlorem.....	34
2.5.4.2. Dezynfekcja dwutlenkiem chloru.....	35
2.5.4.3. Dezynfekcja ozonem	36
2.5.4.4. Dezynfekcja chloraminą	37
2.5.4.5. Dystrybucja wody bez dezynfekcji chemicznej	38

3.	Cel pracy	40
4.	Część praktyczna i doświadczalna	41
4.1.	Opis systemu zaopatrzenia w wodę aglomeracji warszawskiej	41
4.1.1.	Zakład Centralny – SUW Filtry	41
4.1.1.1.	Aktualnie eksploatowany układ technologiczny SUW	42
4.1.2.	Układ dystrybucji wody w aglomeracji warszawskiej	47
4.1.3.	Odcinek pilotowy	48
4.1.4.	Zakres badanych parametrów	49
4.1.4.1.	Zakres parametrów wykorzystany w pracy	50
4.1.4.1.1.	Zakres analizowanych parametrów na potrzeby oceny efektywności procesu uzdatniania wody	50
4.1.4.1.2.	Zakres analizowanych parametrów w punktach monitoringowych jakości wody w sieci dystrybucyjnej	51
4.1.4.1.3.	Zakres analizowanych parametrów z odcinka pilotowego	52
4.1.4.1.4.	Analiza kwasów karboksylowych jako przedstawiciela PWO.....	54
4.1.5.	Analiza wyników badań z poszczególnych etapów uzdatnia wody SUW Filtry	55
4.1.6.	Monitoring jakości wody w sieci	55
4.1.7.	Odcinek badawczy	56
5.	wyniki i dyskusja	57
5.1.	Usuwanie materii organicznej w procesie infiltracji	58
5.1.1.	RWO w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej	58
5.1.2.	Absorbancja UV w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej	64
5.1.3.	Barwa w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej	72
5.1.4.	Indeks nadmanganianowy w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej	76
5.1.5.	Azotany w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej	79
5.2.	Usuwanie materii organicznej w procesie koagulacji	82

5.2.1. RWO w wodzie infiltracyjnej i w wodzie po koagulacji.	83
5.2.2. Absorbancja UV w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.	86
5.2.3. Barwa w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.	90
5.2.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.	93
5.3. Usuwanie materii organicznej w procesie ozon-węgiel	94
5.3.1. RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel.....	95
5.3.2. Absorbancja UV w wodzie po procesie ozon-węgiel	99
5.3.3. Barwa w wodzie po procesie ozon-węgiel.....	101
5.3.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie po koagulacji i po procesie ozon-węgiel. ..	102
5.4. Usuwanie materii organicznej w procesie filtracji powolnej	103
5.4.1. RWO w wodzie po filtracji powolnej	104
5.4.2. Absorbancja UV w wodzie po procesie filtracji powolnej	111
5.4.3. Barwa w wodzie po filtracji powolnej	114
5.4.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie po filtracji powolnej.....	114
5.4.5. Azotany w wodzie po procesie uzdatniania	115
5.4.6. Bakterie w wodzie po procesie uzdatniania.....	116
5.5. Porównanie efektywności poszczególnych etapów uzdatniania wody w SUW Filtry w zakresie usuwania materii organicznej	117
5.5.1. RWO	118
5.5.2. Absorbancja UV.....	119
5.5.3. Barwa	119
5.5.4. Indeks nadmanganianowy.....	120
5.5.5. Woda uzdatniona	122
5.5.6. Dezynfekcja końcowa dwutlenkiem chloru.....	129
5.6. Jakość wody w sieci	131
5.6.1. Analiza zmian poszczególnych parametrów w punktach monitoringu	133
5.6.1.1. Bakterie w punktach monitoringu	133

5.6.1.2. Mętność, jon amonowy i pH wody w punktach monitoringu	137
5.6.2. Proces korozji w sieci dystrybucyjnej.....	139
5.7. Odcinek badawczy.....	141
5.7.1. Wyniki badań fizyko-chemicznych	141
5.7.1.1. Mętność	141
5.7.1.2. Tlen.....	142
5.7.1.3. Żelazo	144
5.7.1.4. Odczyn pH.....	148
5.7.2. Wyniki badań charakteryzujących materię organiczną	149
5.7.3. Wyniki badań mikrobiologicznych.....	154
5.8. Analiza kwasów karboksylowych jako jednego z przedstawicieli PWO.....	155
6. Podsumowanie i Wnioski	162
6.1. Wnioski o znaczeniu technologicznym dla SUW Filtry	164
Spis tabel.....	166
Spis rysunków.....	168
Literatura	173

Wykaz skrótów

UPD – Uboczne produkty dezynfekcji

WHO – Światowa Organizacja Zdrowia

HPC - Heterotrophic Plate Count

BRWO – Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny

PWO – Przyswajalny węgiel organiczny

MAP – Biologicznie przyswajalny fosfor

PWO/AOC – Przyswajalny/Asymilowalny Węgiel Organiczny

NOM – Naturalna materia organiczna

RWO – Rozpuszczony węgiel organiczny

ZWO – Zawieszony węgiel organiczny

OWO – Ogólny węgiel organiczny

BWO/ BRWO – Biodegradowalny węgiel organiczny/Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny

Da - Daltony

RRWO – Refrakcyjny węgiel organiczny

ATP - Adenozynotrójfosforen

AMP – Adenozynomonofosforan

GWA – Granulowany węgiel aktywny

THM - Trihalometany

WWA – Węglowodory aromatyczne

DDT - Dichlorodifenylotrichloroetan

ClO₂ – Dwutlenek chloru

Cl - Chlor

O₃ - Ozon

NDMA - Nitrozodimetyloamina

US EPA - Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Siarczan glinu

LOx – Ciekły tlen

PE - Polietylen

PCA - Polskie Centrum Akredytacji

Fe - żelazo

Mn – mangan

NH_3 - amoniak

USA – Stany Zjednoczone Ameryki

SUVA – Specific UV Absorbance/ Absorbancja właściwa

PAX 19 XL - roztwór wodny chlorku poliglinu

HPSEC – Wysokosprawna chromatografia wykluczania

SMP - rozpuszczalne produkty pozakomórkowe

1. WSTĘP

Bezpieczeństwo mikrobiologiczne wody jest najistotniejszym zadaniem w uzdatnianiu wody. Utrzymywanie bezpieczeństwa mikrobiologicznego wody wodociągowej w większości dużych systemów wodociągowych realizowane jest poprzez chemiczną dezynfekcję. Dezynfekcja chemiczna (chlorem, dwutlenkiem chloru, chloraminą) to jedno z najważniejszych osiągnięć cywilizacyjnych, zapewniających bezpieczeństwo konsumentom wody od ponad stu lat. Dezynfekcja wody chlorem znacząco przyczyniła się do ograniczenia epidemii chorób wodnopochodnych. Stosowanie środków chemicznych do dezynfekcji wody, które jednocześnie mają silne właściwości utleniające, powoduje powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji (*UPD*). Ponadto woda dezynfekowana związkami chloru może powodować niezadowolenie Klientów ze względu na zapach. Problemy związane ze stosowaniem chemicznych środków dezynfekcyjnych stały się impulsem do badań, które pozwoliły w różnych krajach Europy Zachodniej na wyeliminowanie dezynfekcji chemicznej.

Wiele badań poświęconych zjawisku wtórnego rozwoju mikroorganizmów w układzie dystrybucyjnym potwierdziło, że jest ono związane z obecnością biodegradowalnych substancji organicznych, szczególnie w formie przyswajalnego węgla organicznego. Dlatego też przygotowanie wody w procesie uzdatniania, w taki sposób aby tłoczona do sieci wodociągowej pozbawiona była biodegradowalnych substancji organicznych uniemożliwiłoby wtórny rozwój flory bakteryjnej na etapie dystrybucji. Przeprowadzone w różnych krajach badania, zarówno w warunkach rzeczywistych jak i laboratoryjnych, wykazały zależność pomiędzy stopniem usuwania naturalnej materii organicznej w procesie uzdatniania, a ilością powstających biodegradowalnych substancji organicznych w wyniku dezynfekcji chemicznej wody. Przyswajalny (asymilowalny) węgiel organiczny, generowany na etapie dezynfekcji wody przed wtłoczeniem jej do systemu dystrybucyjnego może powodować utratę stabilności biologicznej wody w drodze do klientów.

W niniejszej pracy przeprowadzona zostanie analiza wyników badań jakości wody ujmowanej, na poszczególnych etapach uzdatniania oraz wody uzdatnionej tłoczonej do układu dystrybucyjnego na Stacji Uzdatniania Wody Filtry Zakładu Centralnego, w celu oceny stopnia usuwania naturalnej materii organicznej. Dodatkowo analizie poddane zostaną wyniki badań z czterech wybranych punktów monitoringu wody w układzie dystrybucji strefy SUW Filtry, obrazujące zmiany jakości wody dostarczanej odbiorcom.

Ostatnim elementem będzie analiza wyników badań na odcinku pilotowym, na którym symulowano okresy stagnacji wody w przewodach wodociągowych i jej wpływ na biostabilność wody.

Celem tej analizy będzie ocena możliwości rezygnacji z dezynfekcji chemicznej wody produkowanej w Zakładzie Centralnym SUW Filtry (Warszawa).

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zostały opisane w rozporządzeniu Ministra Zdrowia. Podstawą do określenia dopuszczalnych stężeń parametrów i wskaźników mikrobiologicznych oraz fizyko-chemicznych są Wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [1]. Przydatność wody do spożycia limitują parametry mikrobiologiczne i są decydujące o bezpieczeństwie dostarczanej wody. Więcej informacji na ten temat dostępnych jest w Wytycznych WHO.

2.2. Rodzaje wód ujmowanych na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do picia

2.2.1. Wody podziemne

Na potrzeby uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi może być ujmowana woda podziemna bądź powierzchniowa. W skład wód podziemnych wchodzi przede wszystkim kationy wapnia, magnezu, sodu i potasu oraz aniony m.in. wodorowęglanowe, chlorkowe i siarczanowe (VI). Najbardziej typowymi podrzędnymi domieszkami, stanowiącymi zanieczyszczenia wód podziemnych są sole żelaza i manganu [2]. Jakość wody głębinowej dzięki naturalnym barierom, jakimi są gleba i warstwa gruntowo – skalna jest generalnie lepsza od wód powierzchniowych. Więcej informacji o jakości wód podziemnych czytelnik może uzyskać w [2].

2.2.2. Wody powierzchniowe

Wody powierzchniowe podobnie jak podziemne w swoim składzie zawierają głównie kationy wapnia, magnezu sodu i potasu. Aniony to przede wszystkim wodorowęglany, chlorki i siarczany, ale także różne formy azotu nieorganicznego i ważne z uwagi na rozwój życia biologicznego różne formy fosforu. Wody powierzchniowe są znacznie bardziej narażone na zanieczyszczenia niż wody podziemne [3].

Wody powierzchniowe, z uwagi na łatwą migrację zanieczyszczeń np. z opadami atmosferycznymi, dopływ ścieków oczyszczonych oraz z uwagi na procesy wymiany między wodą, a osadem dennym mogą być zasobne w związki biogenne. W przypadku wykorzystania wód powierzchniowych na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia niezbędne jest zastosowanie zaawansowanych procesów oczyszczania.

Dostępność pierwiastków biogennych w wodach powierzchniowych pozwala na rozwój organizmów wodnych, a intensywność ich rozwoju zależy m.in. od czynników fizycznych [3]. Mikroorganizmy żyjące w wodach powierzchniowych stanowią bardzo zróżnicowaną grupę gatunków typowo wodnych, drobnoustrojów glebowych oraz drobnoustrojów ściekowych. Wśród autochtonicznych mikroorganizmów, bytujących w środowisku wodnym, dużą grupę stanowią bakterie heterotroficzne, które czerpią substancje odżywcze z rozkładu naturalnej materii organicznej zawartej w wodzie [4].

Heterotrofy są szeroko rozpowszechnione w środowisku wodnym, pomimo zmiennych warunków bytowania, zawartości substancji organicznych, składu chemicznego oraz temperatury, podlegającym dużym zmianom w ciągu roku. W grupie heterotrofów na szczególną uwagę zasługuje mikroflora bakteryjna, oznaczana w standardowych testach mikrobiologicznych wody i określana terminem Heterotrophic Plate Count (*HPC*). Oznaczenie obejmuje zarówno bakterie saprofityczne (niechorobotwórcze), patogenne, jak i oportunistyczne patogeny, do których należą wszystkie grupy mikroorganizmów, wymagające do swojego rozwoju obecności związków organicznych. Są to m. in. powszechnie występujące w wodzie gram-ujemne, ruchliwe pałeczki z rodzaju *Aeromonas*, które są zdolne nie tylko do przeżywania, ale i namnażania w wodzie nawet o temperaturze do 10°C. Obok rodzaju *Aeromonas* powszechnie w wodzie występują bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, których oznaczanie w wodzie przeznaczonej do spożycia np. w cysternach do gromadzenia wody jest obligatoryjne. Jednak bakterie z grupy *Aeromonas* nie są standardowo oznaczane w wodzie uzdatnionej, a różne badania systemów dystrybucji wody sugerują uznanie ww. rodzajów bakterii za wskaźniki potencjalnej kolonizacji systemów dystrybucji wody przez bakterie heterotroficzne [5,6]. Według Kregiel i Rygały, wzrost tych bakterii w środowisku wodnym następuje w obecności nawet niewielkiej ilości biodegradowalnych rozpuszczonych związków węgla organicznego (*BRWO*) [7].

Dlatego też w przypadku ujmowania wód powierzchniowych na cele uzdatniania bardzo ważne jest, aby monitorować liczebność mikroorganizmów w wodzie ujmowanej oraz na poszczególnych etapach uzdatniania. Jest to istotne z uwagi na wtórny rozwój mikroorganizmów i tworzenie biofilmu w sieci dystrybucyjnej.

2.3. Pierwiastki biogenne zawarte w wodzie poddawanej uzdatnianiu

Azot, fosfor oraz węgiel są pierwiastkami biogennymi, których obecność w wodzie jest konieczna do rozwoju życia biologicznego. Obecność w wodach związków biogennych w formie mineralnej, bądź organicznej, jest związana z naturalnymi procesami np. ługowaniem skał (fosfor) lub spływem powierzchniowym, w wyniku opadów atmosferycznych. Od wielu jednak lat głównym źródłem zanieczyszczenia związkami biogennymi jest intensyfikacja produkcji rolniczej, m.in. nadmierne nawożenie upraw składnikami mineralnymi i organicznymi zawierającymi związki biogenne.

2.3.1. Azot

Azot w wodzie powierzchniowej występuje w postaci różnych związków – głównie jako azot amonowy i azotanowy. Obecność azotu w wodzie powierzchniowej jest związana m.in. z zanieczyszczeniem wód powierzchniowych zarówno ściekami bytowo-gospodarczymi, jak i przemysłowymi, lub spływem powierzchniowym gleb nawożonych nawozami sztucznymi. Procesy nitryfikacji zachodzące w naturalny sposób, w wodach powierzchniowych wpływają na stężenie azotanów, jednak to zanieczyszczenia azotanami pochodzenia rolniczego mogą mieć decydujący wpływ na stan wód powierzchniowych, ujmowanych na potrzeby uzdatniania. Azot w wodzie ma również formę jonów amonowych, których obecność jest powodowana np. procesem rozkładu oraz denitryfikacji azotanów.

W procesie uzdatniania wody jony amonowe są usuwane podczas utleniania przy udziale mikroorganizmów z rodzaju *Nitrosomonas*. Mikroorganizmy prowadzą proces nitryfikacji, w którym amoniak zostaje utleniony kolejno do azotynów, a następnie do azotanów. Właściwy przebieg procesu nitryfikacji wymaga zapewnienia odpowiedniego stężenia tlenu rozpuszczonego ok. 4 mg/l, należy również mieć na uwadze, że przebieg procesu zależy również od temperatury. Związki azotu należą do grupy biogenów, które są konieczne do rozwoju mikroorganizmów wodnych, dlatego ich stężenie w wodzie

ujmowanej i uzdatnionej podlega stałemu monitorowaniu. Związki te monitorowane są również w wodzie, w sieci dystrybucyjnej.

Mikroorganizmy wodne wykorzystują zarówno azot w postaci jonu amonowego jak w postaci azotanów, w zależności od dostępności tych związków w wodzie. W konsekwencji dostępność związków azotu w sieci dystrybucyjnej wpływa na wtórny rozwój mikroorganizmów, co jest istotne w przypadku rozległych systemów dystrybucyjnych, w których czas przebywania wody w sieci może przekraczać nawet 48 godzin.

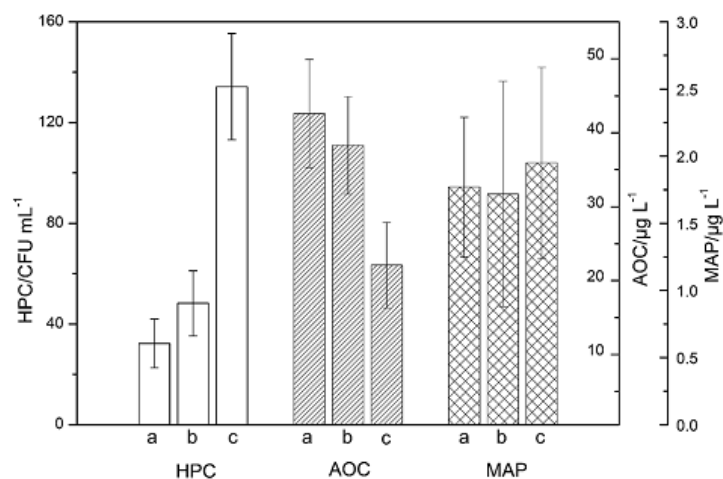
2.3.2. Fosfor

Kolejnym pierwiastkiem z grupy biogenów jest fosfor. Fosfor pełni ważną rolę ekologiczną w przyrodzie, ponieważ jest istotnym mikroelementem niezbędnym do rozwoju drobnoustrojów m. in dlatego, że jest go zwykle najmniej w stosunku do węgla.

Zawartość związków fosforu w wodzie powierzchniowej jest związana z ługowaniem z gleby minerałów zawierających fosfor. Ważnym źródłem fosforu szczególnie na terenach silnie zurbanizowanych są ścieki bytowo-gospodarcze oraz przemysłowe. Związki fosforu są ważnym składnikiem środków piorących i nawozów sztucznych stanowiących poważne źródło zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Wraz ze zmianą temperatury obserwowane są zmiany stężenia rozpuszczonych w wodzie powierzchniowej związków fosforu. W okresie intensywnego rozwoju planktonu oraz roślinności w toni wodnej znacząco obniża się stężenie fosforu w wodzie. Po zakończeniu okresu wegetacji, kiedy obumarły plankton ulega mineralizacji w osadach dennych, w wodzie powierzchniowej obserwowany jest wzrost stężenia fosforu.

Obniżenie stężenia fosforu w procesie uzdatniania wody może wpływać na ograniczenie rozwoju mikroorganizmów. Należy jednak zwrócić uwagę, że ilość fosforu w wodzie, w systemie dystrybucyjnym zależy również od procesów korozyjnych. W różnych badaniach wykazano, że ilość fosforu uwalniana w procesie korozji żeliwa jest wystarczająca do podtrzymywania życia biologicznego w sieci dystrybucyjnej [8-16]. Do podobnych wniosków doszli autorzy [17] którzy stwierdzili, że uwalnianie fosforu na skutek korozji żeliwa przyczynia się do wtórnego rozwoju bakterii w sieci. Wykazali, znaczący wzrost liczby bakterii w wodzie stagnującej w sieci dystrybucyjnej, w której stwierdzone zostały znaczne obrosty korozyjne. Wzrost liczby bakterii przeliczali na stężenie fosforu przy zastosowaniu

następującego współczynnika 1.97×10^8 jtk na $1 \mu\text{g P} - \text{PO}_4$ [17]. Wraz ze wzrostem liczby bakterii stwierdzili spadek stężenia przyswajalnego węgla organicznego (*PWO*) i powolny wzrost mikrobiologicznie przyswajalnego fosforu (*MAP*) w wodzie stagnującej, co zostało przedstawione poniżej (rysunek 1).



Rysunek 1. Porównanie liczby bakterii heterotroficznych ze stężeniem *PWO* i *MAP* [17]

Potwierdzone to zostało również w badaniach, które prowadzone były w Finlandii, na różnych próbkach wody powierzchniowej i podziemnej. Stwierdzono, że wtórny rozwój flory bakteryjnej zależy nie tylko od zawartości w wodzie przyswajalnego węgla organicznego (*PWO/AOC*), ale również od stężenia fosforu. W krajach, w których woda zawiera relatywnie wyższe stężenie związków mineralnych (N i P) w stosunku do *PWO*, to przyswajalny węgiel organiczny jest czynnikiem limitującym wtórny rozwój mikroorganizmów. Jednak w krajach Europy Północnej może być inaczej, to fosfor może być limitujący [10,14,18-20]. Wykazano [14] również, że ilość dostępnego mikrobiologicznie fosforu znacząco wzrasta w procesie ozonowania. Jednak zastosowanie przed procesem ozonowania koagulacji z sedymentacją pozwala skutecznie ograniczyć całkowite stężenie fosforu w wodzie przed ozonowaniem. Eksperymentalnie potwierdzono, że mimo dość wysokiego stężenia przyswajalnego węgla organicznego (*PWO/AOC*) w wodzie uzdatnionej, rozwój biofilmu w sieci dystrybucyjnej był ograniczony z uwagi na niedobory mikrobiologicznie przyswajalnego fosforu (*MAP*).

Wyniki badań sugerują, że stosowanie fosforanów w celu przeciwdziałania korozji rurociągów [21,22] może ograniczać uwalnianie żelaza z rurociągów żeliwnych. Jednocześnie fosforany stosowane jako inhibitory korozji mogą ograniczać również występowanie bakterii

z grupy coli w sieciach dystrybucyjnych [18]. Jednak doniesienia literaturowe w tej kwestii są sprzeczne. Mieten i in. przedstawia wyniki badań, które wykazują, że stosowanie fosforanów w celu ograniczania korozji może powodować problemy z jakością mikrobiologiczną wody pitnej szczególnie w regionach borealnych [14]. Potwierdzono też [10], że jednostkowe procesy technologiczne mają wpływ na wzrost lub spadek stężenia mikrobiologicznie przyswajalnego fosforu MAP, np. proces ozonowania może powodować wzrost stężenia MAP w zależności od jakości wody poddawanej ozonowaniu. W kilku stacjach stosujących ozonowanie, potwierdzono wzrost MAP o 0,08-0,73 mg P/l tj. o 13 do 200%.

Sathasivan i Oghaki [9] w badaniach prowadzonych w układzie technicznym, w Tokio zaobserwowali podobny mechanizm jak Lehtola i in. [10-12] gdzie woda uzdatniona z różnych stacji wprowadzana była do wspólnego systemu dystrybucyjnego. W wyniku prowadzonego eksperymentu stwierdzili, że nawet niewielkie zmiany w stężeniu fosforu mogą silnie oddziaływać na wzrost liczby bakterii w wodzie w sieci wodociągowej, szczególnie w przypadku wód powierzchniowych poddawanych procesowi ozonowania [9]. Lehtola i in. [13] w kolejnych badaniach potwierdzili, że w krajach gdzie przeważają wody stosunkowo bogate w związki węgla np. Skandynawia, północna Rosja, czy Japonia czynnikiem decydującym o wzroście mikroorganizmów może być fosfor przyswajalny mikrobiologicznie [19]. Lehtola i in. badając wodę uzdatnioną w różnych Stacjach Uzdatniania w Finlandii i Litwie [10,13] potwierdzili również znaczący wpływ jednostkowych procesów uzdatniania wody na stężenie mikrobiologicznie przyswajalnego fosforu (MAP).

Należy jednak zwrócić uwagę, że autorzy badań [9] doszli do wniosku, że związek między fosforem, a wzrostem biofilmu nie jest prosty i nie jest pewne, że usuwanie fosforu z wody mogłoby ograniczyć rozwój biofilmu w systemie dystrybucyjnym wody wodociągowej, z uwagi na to, że fosfor jest również uwalniany z rur żeliwnych w wyniku korozji.

2.3.3. Węgiel

Węgiel jest trzecim ważnym pierwiastkiem biogennym, który wpływa na intensywność rozwoju mikroorganizmów w wodach powierzchniowych. Naturalna materia organiczna (NOM), której podstawowym pierwiastkiem jest węgiel, jest składnikiem wód zarówno powierzchniowych jak i podziemnych. Mianem materii organicznej określana jest złożona mieszanina związków organicznych, które mogą występować w dwóch podstawowych

formach – rozpuszczonej (RWO) i zawieszonej (ZWO), a łączna suma tych obu parametrów stanowi całkowitą zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) [23,24]. Zawartość ogólnego węgla organicznego w wodach naturalnych według Visco i in. jest zróżnicowana i zależy od wielu czynników: typu wody, wielkości badanego zbiornika wodnego, położenia geograficznego, temperatury, zasolenia, wartości pH, aktywności mikrobiologicznej oraz charakteru zlewni [20].

Zawartość naturalnej materii organicznej jest ważna dla oceny stabilności wody uzdatnionej dlatego też w procesie uzdatniania wody podlega monitorowaniu.

Ogólny węgiel organiczny (OWO) jest parametrem określającym stężenie sumaryczne związków organicznych w wodzie, którego poziom pozwala m. i. na ocenę jakości wody uzdatnionej oraz na ocenę skuteczności poszczególnych procesów uzdatniania wody. Pośrednio o zawartości i rodzaju materii organicznej można również wnioskować na podstawie takich parametrów jak barwa, absorbancja UV oraz indeks nadmanganianowy.

Parametr barwa, charakteryzuje m.in. stężenie substancji humusowych w wodzie. Związki humusowe zawarte w wodzie powierzchniowej, są wynikiem długotrwałego mikrobiologicznego rozkładu martwych tkanek roślinnych i zwierzęcych. Są to związki wielkocząsteczkowe o charakterze kwasów organicznych, które mogą mieć barwę jasnożółtą, poprzez brązową do czarnej.

Absorbancja UV oznaczana przy długości fali $\lambda=254$ nm, pozwala na ocenę zawartości związków organicznych zawierających struktury aromatyczne. Są to związki wielkocząsteczkowe.

Indeks nadmanganianowy określa podatność związków organicznych zawartych w wodzie podatnych na utlenianie chemiczne. Należy rozumieć, że indeks nadmanganianowy określa ilość tlenu niezbędną do utlenienia związków organicznych (ale również nieorganicznych) zawartych w badanej wodzie. Parametr ten pośrednio wskazuje jaka część materii organicznej ma charakter redukcyjny i łatwo ulega utlenieniu.

Ocena poszczególnych parametrów określających zawartość materii organicznej w wodzie uzdatnionej pozwala wnioskować o podatności wody w sieci dystrybucyjnej, na wtórny rozwój mikroorganizmów, co jest definiowane jako stabilność lub brak stabilności biologicznej wody. W związku z tym wiele prac badawczych prowadzonych w różnych krajach ukierunkowanych zostało na wyznaczenie kryterium biostabilności wody.

2.4. Stabilność biologiczna wody

Mianem stabilności biologicznej wody określamy stan, w którym woda uzdatniona nie podtrzymuje życia biologicznego [25]. Osiągnięcie stabilności biologicznej wymaga zatem wyprodukowania wody, która nie promuje wzrostu bakterii, biorąc pod uwagę stężenie jej składników odżywczych oraz warunki dystrybucji wody, które nie sprzyjają zmianom i wtórnemu rozwojowi drobnoustrojów, zarówno w sieci wodociągowej, a także w instalacjach wewnętrznych [26]. Rozwój mikroorganizmów w wodzie zależy od trzech pierwiastków – węgla, azotu i fosforu, a zapotrzebowanie organizmów na te pierwiastki jest różne. Optymalny, do wzrostu mikroorganizmów wodnych tworzących biofilm w sieci wodociągowej, stosunek węgla (frakcji biodegradowalnej), do azotu i fosforu wynosi 100:10:1.

W latach 90-tych XX wieku twierdzono, że zapewnienie odpowiedniego poziomu środków dezynfekcyjnych jest rozwiązaniem bardziej ekonomicznym niż usuwanie z wody wprowadzanej do sieci wodociągowej substancji biogennej do poziomu gwarantującego jej stabilność biologiczną [27].

Taki dylemat pozostaje aktualny również dzisiaj, jednak z uwagi na negatywne odczucia odbiorców dotyczące zapachu środków dezynfekcyjnych, w wielu krajach w Europie odchodzi się od dezynfekcji końcowej na rzecz usuwania z wody, w procesie uzdatniania węgla organicznego do poziomu gwarantującego stabilność biologiczną wody.

Kryterium biostabilności oparte jest na badaniach zawartości w wodzie przyswajalnego węgla organicznego (PWO) lub biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO). W literaturze zostały opisane różne przypadki i zależności pozwalające na sformułowanie kryterium biostabilności, opartego na zawartości PWO w wodzie wtłaczanej do sieci. Jednak różnice pomiędzy proponowanymi poziomami PWO w wodzie jako kryterium nasuwają wniosek, że także inne czynniki wpływają na biostabilność wody w sieci dystrybucyjnej. Według różnych autorów, badających wodę w różnych krajach graniczna zawartość PWO w wodzie niechlorowanej wynosi 30 µg C/l, lub nawet nie jest większa od 20 µg C/l [28]. Często w literaturze jest mowa o biostabilności wody jeżeli PWO zawiera się w granicach 10 do 50 µg C/l, a całkowita liczba komórek bakteryjnych w wodzie w systemie dystrybucyjnym nie powinna być wyższa niż 500 jtk/ml [29].

W badaniach prowadzonych w Holandii stwierdzono, że woda spełnia kryterium biostabilności jeżeli $PWO < 10 \mu\text{g C/l}$, ale poziom ten wykazywano dla specyficznych wód i warunków

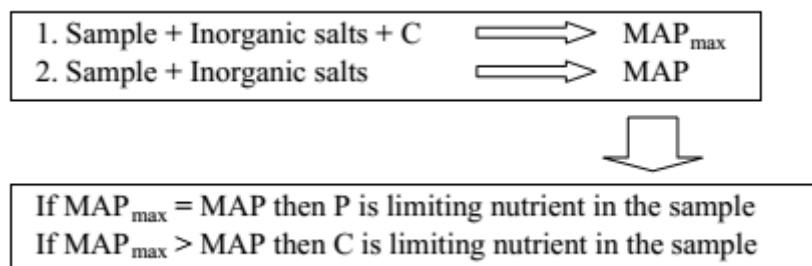
w tym kraju. Według innej pracy dotyczącej rozprowadzania wody bez dezynfekcji chemicznej w Szwajcarii, którą ujmowano z jeziora [30] nie obserwowano rozwoju bakterii w sieci przy średnim poziomie PWO nie przekraczającym $32 \mu\text{g C/l}$, istotnym jest, że temperatura tej wody była stosunkowo niska i wahała się w granicach $6-9^\circ\text{C}$. Badania prowadzone były w systemie dystrybucyjnym przez 18 miesięcy, a wyniki badań były powtarzalne. To sugeruje, że uzdatniona woda miała wysoki poziom stabilności biologicznej.

W Belgii kryterium $10 \mu\text{g C/l}$ okazuje się bardzo trudne do osiągnięcia i tamtejsze wody rozprowadzane bez dezynfekcji wykazują PWO na poziomie $50 \mu\text{g C/l}$. Wody dezynfekowane chlorem miały średnio $72 \mu\text{g C/l}$ jako PWO [31]. Badania Polanskiej i in. pokazały, że poziom PWO miał tendencję spadkową w okresie jesienno-zimowym, a w okresie wiosennym wzrastał osiągając najwyższe wartości latem, co może być związane z czasem przebywania wody w sieci, w różnych okresach roku hydrologicznego [31]. Nitisoravut i in. zaproponowali wartość progową $30 \mu\text{g C/l}$, biorąc pod uwagę zmienność biologicznych procesów uzdatniania i analityczną możliwość oznaczania PWO [32].

Badania modelowe prowadzone przez Sun i in. [33] potwierdziły kryterium przyjęte w Holandii tj. $10 \mu\text{g C/l}$ jako PWO, jako granicę powyżej której następuje już wzrost bakterii w sieci. PWO na poziomie $20 \mu\text{g C/l}$ powodował już wzrost HPC powyżej 500 jtk/ml. Autorzy stwierdzili, że PWO i chlor wolny w wodzie są dwoma ważnymi czynnikami wpływającymi na wtórny rozwój bakterii w systemach dystrybucji. W swoich badaniach wykazali, że przy PWO na poziomie 0,5 do $10 \mu\text{g C/l}$ nie jest konieczne utrzymanie chloru wolnego do zapewnienia stabilności biologicznej wody.

Jak wcześniej wspomniano (*rozdział 2.3.2.*) w niektórych przypadkach to zawartość jonów fosforanowych w wodzie podawanej do sieci jest czynnikiem limitującym. Zbyt mała ich zawartość hamuje rozwój mikroorganizmów w zdecydowanie większym stopniu niż ma to miejsce w przypadku pozostałych biogenów [14,34]. Jako progowe ilości azotu nieorganicznego oraz jonów fosforanowych najczęściej przyjmuje się zawartości nie większe niż $0,2 \mu\text{g N/l}$ i $0,01 \mu\text{g P/l}$ [35].

Polanska i in. na podstawie badań laboratoryjnych przedstawiła schemat blokowy (rysunek 2) postępowania w celu ustalenia, który z pierwiastków biogennych jest limitujący dla rozwoju mikroorganizmów [31].



Rysunek 2. Schemat oceny, który z pierwiastków biogennych jest limitujący [31]

Badania prowadzone w Japonii przez [36] wykazały, że aby woda była biologicznie stabilna (w badanym systemie dystrybucji) dopuszczalne PWO wynosiło 10,9 $\mu\text{g C/l}$ przy minimalnym resztkowym poziomie chloru (0,05 $\text{mg Cl}_2/\text{l}$).

Poziom przyswajalnego węgla organicznego (*PWO/AOC*) w wodzie uzdatnionej oraz wpływ utleniających właściwości środków dezynfekcyjnych na utrzymanie stabilności biologicznej wody w systemie dystrybucji jest szeroko opisywany w literaturze. Badania prowadzone przez W. Liu i in., w wybranych SUW północnych Chin wykazały, że *PWO/AOC* stanowi znaczną część ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie, która jest tłoczona do systemu dystrybucyjnego, tym samym nie spełnia kryterium biostabilności 50-100 $\mu\text{g C/l}$. W swoich badaniach wykazał, że około połowa badanych próbek wody pobieranej z sieci miała wartości PWO dochodzące nawet do 200 $\mu\text{g C/l}$ [60]. Taka jakość wody oraz dodatkowo temperatura i czas przebywania wody w systemie dystrybucyjnym powodowała wzrost liczby mikroorganizmów w dystrybuowanej wodzie.

Do oceny stabilności wody stosowanych jest również wskaźnik BRWO. Niquete wykazał, że potencjalny wtórny rozwój bakterii w systemie dystrybucyjnym można ograniczyć, jeżeli poziom BRWO był utrzymywany na wyjściu z SUW poniżej 0,25 mg C/l przy obecności wolnego chloru w systemie dystrybucji. Ryzyko wtórnego rozwoju bakterii jest większe w sieci zasilanej wodą uzdatnioną z ujęcia powierzchniowego lub w strefie mieszania i dodatkowo niekorzystnych warunkach takich jak temperatura powyżej 15 $^{\circ}\text{C}$ i przy stężeniu chloru wolnego niższym niż 0,07 mg/l . Wody podziemne były mniej podatne na wtórny rozwój bakterii, chyba że zostały zmieszane z wodami powierzchniowymi [47].

Podobne zależności przedstawili również inni [37,38]. W badaniach potwierdzili, że czynnikami wpływającymi na wzrost liczby bakterii w wodzie wodociągowej są jej temperatura, zawartość BRWO oraz środka dezynfekcyjnego, ale także obecność produktów

korozji nagromadzonych w przewodach wodociągowych. Uważają, że w celu zapewnienia stabilności biologicznej wody wodociągowej jej temperatura powinna wynosić $<15^{\circ}\text{C}$, zawartość przyswajalnego węgla organicznego nie powinna przekraczać $100\text{ }\mu\text{g/l C/l}$, a zawartość chloru nie powinna być mniejsza od $0,5\text{ mg Cl}_2/\text{l}$ (w przypadku chloraminy $>1\text{ mg/l}$).

Powyższe wyniki potwierdzają, że każde przedsiębiorstwo wodociągowe powinno wypracować własne kryterium stabilności biologicznej i metody rezygnacji ze stosowania dezynfekcji chemicznej wody przed wtłoczeniem jej do sieci wodociągowej. Należy więc analizować zmiany poziomu naturalnej materii organicznej podczas procesów uzdatniania szczególnie pod kątem stężenia PWO, a dalej zmiany wartości PWO pod wpływem dezynfekcji oraz zmiany tego parametru podczas dystrybucji wody. Zadanie to nie jest proste z uwagi na to, że PWO jest niezbyt dobrze zidentyfikowane chemicznie, co zostało opisane wcześniej (rozdział 2.4.2.). Konieczne również wydają się obserwacje sezonowych zmian jakości wody w ciągu roku, co jest szczególnie istotne dla wód powierzchniowych [40].

Należy mieć również na uwadze, stężenia PWO czy też BRWO, jakie mogą być oznaczane przy użyciu dostępnych metod analitycznych, w wodzie przeznaczonej do spożycia stanowią obecnie granicę biostabilności wody. Dla PWO jest to $10\text{ }\mu\text{g C/l}$, a dla BRWO jest to $0,1\text{ mg C/l}$. W przypadku przedsiębiorstw wodociągowych, które nie mają wdrożonych zaawansowanych metod analitycznych, a bazują jedynie na pomiarach OWO czy też RWO, przydatne wydają się wyniki różnych badań, w których zostały określone procentowe zależności stężeń PWO i BRWO od OWO. Przykładowo (rysunek 3 a,b) takie wyniki przedstawia [39] dla różnie prowadzonych procesów technologicznych - z ozonowaniem, a drugi przypadek bez ozonowania.

Analysis of AOC and BDOC distribution in ozonated waters.

	AOC			BDOC			AOC/BDOC
	TOC (mg/L)	AOC ($\mu\text{g/L}$)	AOC/TOC (%)	TOC (mg/L)	BDOC (mg/L)	BDOC/TOC (%)	AOC/BDOC (%)
Median	3.5	230	8.8	2.9	0.8	30	30
Average	3.1	298	11.0	3.3	1.1	29	42
Maximum	7.1	1300	45.5	10.5	7.4	62	83
Minimum	0.7	27.5	1.7	1.0	0.1	8	11
Standard Deviation	1.1	245	9.4	1.9	1.2	11	26
Coefficient of Variance	0.4	0.8	0.9	0.6	1.1	0.4	0.6
n	56	72	56	103	103	103	18

a

Analysis of AOC and BDOC distribution in nonozonated water.

	AOC			BDOC			AOC/BDOC
	TOC (mg/L)	AOC ($\mu\text{g/L}$)	AOC/TOC (%)	TOC (mg/L)	BDOC (mg/L)	BDOC/TOC (%)	AOC/BDOC (%)
Median	3.5	120	2.8	3.6	1.0	20	22
Average	4.2	143	4.6	4.7	1.2	23	29
Maximum	16.3	482	38.3	16.3	7.8	72	89
Minimum	0.5	6.3	0.2	0.2	0.1	1	3
Standard Deviation	2.6	109	5.9	2.8	1.2	12	24
Coefficient of Variance	0.6	0.8	0.8	0.6	0.9	0.5	0.8
n	89	89	89	100	100	100	25

b

Rysunek 3 a, b. Zależność PWO i BRWO od OWO w wodzie ozonowanej i nie ozonowanej [39]

Istotne jest to, że w przypadku stosowania utleniania pośredniego w procesie technologicznym stężenie przyswajalne węgla organicznego w wodzie podawanej do sieci jest prawie trzykrotnie wyższe niż w wodzie nie poddawanej ozonowaniu. W przypadku biodegradowalnego węgla organicznego różnica ta nie jest tak wyraźna.

2.4.1. Rola materii organicznej w wodzie

Naturalna materia organiczna (NOM) zawarta w wodzie występuje w postaci związków rozpuszczonych lub nierozpuszczonej zawiesiny. Procesy jednostkowe, które wyróżniają się najwyższą efektywnością w zakresie usuwania materii organicznej to koagulacja objętościowa oraz sprzężony proces utleniania ozonem i sorpcja na złożu granulowanego węgla aktywnego.

W wodzie poddawanej procesowi uzdatniania oraz uzdatnionej do oceny zawartości materii organicznej wykorzystuje się różne parametry, które charakteryzują NOM.

Jak już wcześniej wspomniano (*rozdział 2.3.3.*) jest to ogólny węgiel organiczny (OWO) ale również barwa, absorbanca UV oraz indeks nadmanganianowy.

W wielu badaniach stwierdzono, że poziom NOM w wodzie może być czynnikiem wpływającym na stabilność biologiczną wody w sieci, szczególnie, w przypadkach kiedy woda uzdatniona poddawana jest dezynfekcji końcowej na stacji uzdatniania. NOM jest źródłem ubocznych produktów dezynfekcji, w zależności od rodzaju stosowanego środka dezynfekcyjnego, produkty uboczne są różne. Niedostateczne usuwanie związków organicznych w procesie uzdatniania, skutkuje wzrostem ilości łatwo przyswajalnych frakcji węgla organicznego pod wpływem procesu dezynfekcji dwutlenkiem chloru. W przypadku dezynfekcji chlorem powstają chlorowane związki organiczne jak trihalometany i kwasy halogenooctowe.

2.4.2. Frakcje Ogólnego Węgla Organicznego

Naturalna materia organiczna (*NOM*) jest mieszaniną substancji humusowych, węglowodanów, aminokwasów, kwasów karboksylowych i in. Ze względu na podatność poszczególnych frakcji na biodegradację można je podzielić:

- biodegradowalny (rozpuszczony) węgiel organiczny (*BWO/ BRWO*);
- przyswajalny (asymilowalny) węgiel organiczny (*PWO/AOC*);
- refrakcyjny węgiel (*RRWO*), który nie jest podatny na biodegradację i nie ma wpływu na rozwój mikroorganizmów [24].

Z uwagi na brak podatności na biodegradację refrakcyjnego węgla organicznego, dalej analizowane będą dwie frakcje OWO – BWO i PWO. Biodegradowalny węgiel organiczny (*BWO/BRWO*) to część węgla organicznego, która jest zużywana przez mikroorganizmy do budowy komórek oraz jako pożywienie (źródło energii) - oznaczanie polega na pomiarze spadku OWO podczas innokulacji badanej wody, piaskiem z florą bakteryjną charakterystyczną dla danej wody [40].

Volk i LeChevallier dzielą BWO zasadniczo pod kątem podatności na degradację, pod wpływem mikroorganizmów [41]. W ich ujęciu BWO można podzielić na 3 części:

- frakcja (S) – związki, które są bezpośrednio metabolizowane przez bakterie; frakcja ta składa się ze substratów o niewielkich masach cząsteczkowych;
- frakcja (H1) – związki, które mogą być szybko hydrolizowane przez enzymy bakterii; są to substancje, których biodegradacja zachodzi w stosunkowo krótkim czasie;
- frakcja (H2) – związki, które ulegają bardzo powolnej hydrolizie pod wpływem enzymów; są to substancje refrakcyjne, nie biodegradowalne.

Skład poszczególnych frakcji i stężenie materii organicznej w źródle może się znacząco różnić w poszczególnych porach roku, jak również w latach.

Jak wcześniej wspomniano przyswajalna frakcja węgla organicznego, to łatwo asymilowalne związki organiczne, które są bezpośrednio wykorzystywane przez bakterie, natomiast pozostała część BWO/BRWO to związki, które wolniej lub szybciej są metabolizowane (są źródłem energii) przez mikroorganizmy. Przyswajalny węgiel organiczny obecny w wodzie, stanowi grupę związków składających się głównie z cząsteczek o małym ciężarze cząsteczkowym <1000 Daltonów (*Da*). Dlatego też przez wielu autorów przyswajalny (asymilowalny) węgiel

organiczny (PWO) stanowiący część OWO, jest uznawany jako główny czynnik limitujący rozwój bakterii, ponieważ jest niezbędny mikroorganizmom do budowy komórek. [17,42-48]. Jednocześnie różni autorzy przychylają się do wniosku, że PWO/AOC zazwyczaj reprezentuje tylko 0,1 do 9,0% OWO [46,49]. PWO oznaczane jest poprzez pomiar wzrostu mikroorganizmów testowych (*Pseudomonas fluorescens*, *Spirillum*) w wodzie po 40-48 h, w temperaturze 25°C [17,41,46,50]. Metodę oznaczania PWO, uznaną przez wielu badaczy za najbardziej przydatną opracował Van der Kooij. Polega ona na zastosowaniu organizmów testowych, którymi są bakterie *Pseudomonas fluorescens* szczep P17. Bakterie *Pseudomonas* są organizmami powszechnie występującymi w środowisku wodnym, które mają zdolność pobierania różnorodnych źródeł węgla i energii, a jednocześnie są zdolne do przeżywania nawet w warunkach ubogich zasobów substancji pokarmowych. Zasada oznaczania PWO wdrożona przez Van der Kooja (1982) jest oparta na stwierdzonej eksperymentalnie zależności między maksymalnym wzrostem liczby kolonii szczepu *Pseudomonas fluorescens* P17, a ilością tej formy węgla w wodzie. Substratem, który zastosowano we wstępnych badaniach był octan sodu. Współczynnik przyrostu szczepu P17 w obecności octanu sodu wynosi $4,1 \cdot 10^9$ komórek na 1 mg węgla octanowego [50,51]. W kolejnych latach autorzy tej metody opracowali wzór, przedstawiony poniżej, który pozwala na wyliczenie stężenia PWO w badanej wodzie [51]:

$$\frac{N_{\max} [\text{kom./cm}^3]}{Y [\text{kom./mgC}]} = \text{PWO} [\text{mgC/m}^3]$$

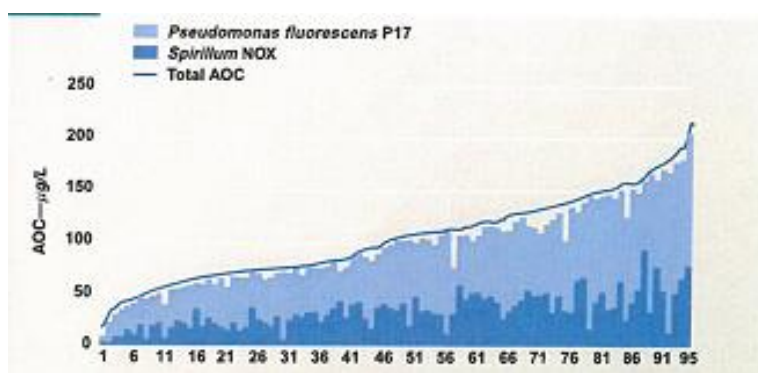
$N_{\max}$ – maksymalna liczba komórek/kolonii *P. fluorescens* P17

Y – współczynnik przyrostu szczepu *P. fluorescens* P17 w obecności octanu sodu = $4,1 \cdot 10^9$ na 1 mg C z octanu.

Oprócz metodyki oznaczania PWO obecnie często stosowane jest oznaczanie BWO/BRWO. Autorami tej metody jest Joret i Levi (1986), a oparta została na obserwacji ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie inokulowanej piaskiem z florą bakteryjną typową dla badanej wody, do tego celu może być użyty piasek z filtrów eksploatowanych w SUW, z którego badana jest woda. Najczęściej obserwacja trwa pięć dób, a wynik oblicza się z różnicy RWO początkowego i końcowego, wzór przedstawiony poniżej [52].

$$\text{BRWO} = \text{RWO}_{t=0} - \text{RWO}_{\min(t=n)}$$

BRWO i PWO różnią się między sobą średnio o rząd wielkości, ponadto inny jest sposób oznaczania BRWO (zwykle dla niezdefiniowanej flory bakteryjnej) i PWO, który oznaczany jest przy pomocy szczepów bakterii *Pseudomonas fluorescens* P17 i *Spirillum* NOX. Badania przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych przez [41] wykazały, że w próbkach wody pobranych z 31 stacji uzdatniania w różnych rejonach USA zawartość BRWO stanowiła od 5 do 21 % RWO. Autorzy analizowali zależność pomiędzy: PWO, BRWO i RWO, mierząc wzrost bakterii *Pseudomonas fluorescens* P17 i *Spirillum* NOX. Wyniki badań wykazały proporcjonalny wzrost liczby bakterii *Pseudomonas fluorescens* P17 wraz ze wzrostem w badanej wodzie stężenia PWO. W przypadku bakterii *Spirillum* NOX nie zaobserwowana została taka prosta zależność, co zostało przedstawione na wykresie (rysunek 4).



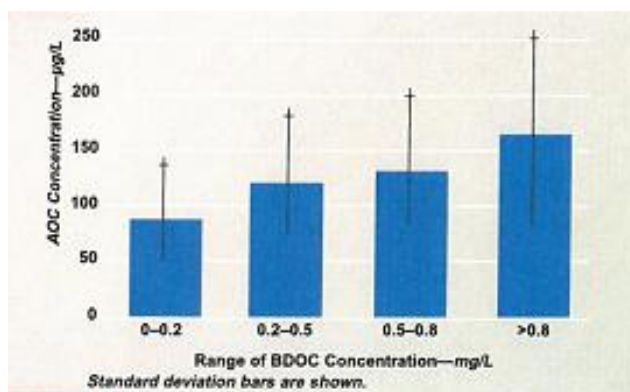
Rysunek 4. Zależność wzrostu bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i *Spirillum* od PWO [41]

Dalsza analiza miała na celu badanie korelacji pomiędzy: RWO i PWO; RRWO i BRWO, RRWO i RWO oraz PWO i BRWO. Wyniki badań wody, w których oznaczane były poszczególne frakcje materii organicznej pozwoliły na stwierdzenie następujących zależności:

- współczynnik korelacji dla PWO i RWO wynosi 0,47;
- współczynnik korelacji dla BRWO i RRWO wynosi 0,7;
- współczynnik korelacji dla RWO i RRWO wynosi 0,98;
- współczynnik korelacji dla PWO i BRWO wynosi 0,45.

Oznacza to, że przypadku badanych wód [41] stwierdzono silną zależność stężenia BRWO od stężenia RRWO i bardzo silną zależność stężenia RRWO od stężenia RWO. W przypadku zależności stężenia PWO od stężenia RWO i stężenia BRWO korelacja nie jest znacząca, ponadto wszystkie badane próbki miały wyższe stężenie BRWO niż PWO.

Dalsze poszukiwania zależności pomiędzy PWO i BRWO pozwoliły autorom na określenie zależności stężeń PWO (rysunek 5) od różnych zakresów stężeń BRWO.



Rysunek 5. Zależność PWO od BRWO [41]

Na wykresie widoczna jest liniowa zależność wzrostu stężenia PWO wraz ze wzrostem stężenia BRWO w badanej wodzie. W badaniach wykazano, że stężenie PWO w analizowanych próbkach wody było na średnim poziomie 100 µg/l, a BRWO na poziomie średnio 0,32 mg/l.

Badania modelowe przeprowadzone przez [41] wykazały również, że w 70% przypadków rozwój bakterii w wodzie jest wypadkową trzech czynników: temperatury (powyżej 15°C), stężenia PWO (powyżej 100 µg/l) i niskiego stężenia chloru wolnego (poniżej 0.5 mg/l). Jednak należy jeszcze mieć na uwadze inne czynniki (np. korozję w sieci dystrybucyjnej) mogące również promować wtórny rozwój bakterii. Ponadto autorzy stwierdzili, że wykonywanie obydwu testów równoległe - przyswajalnego węgla organicznego (PWO) jak i biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) jest przydatne w analizie materii organicznej.

Nie do końca jest jasne jakie związki chemiczne wchodzi w skład PWO [53]. W niektórych pracach sugeruje się, że w skład przyswajalnego (asymilowalnego) węgla organicznego wchodzi aminokwasy [54,55]. Według autorów [56] aminokwasy są najlepiej przyswajalne przez mikroorganizmy. Stwierdzono, że stężenia przyswajalnego węgla organicznego w wodzie utrzymują się zwykle w zakresie 10-100 µg/l, ale wartości poszczególnych węglowodanów, aminokwasów lub kwasów karboksylowych nie są wyższe niż kilka µg/l. Jednak to właśnie aminokwasy i inne proste związki węgla organicznego w wodzie są źródłem energii dla mikroorganizmów. Egli stwierdził, że w wodzie zarówno ujmowanej powierzchniowej jak i w wodzie uzdatnionej frakcja BRWO stanowi tylko kilka procent RWO [55]. Na podstawie badań, uznał że oznaczanie PWO jest lepszym wskaźnikiem

niskocząsteczkowych frakcji niż BRWO. Niedostateczne usunięcie prekursorów PWO pozostających w wodzie uzdatnionej przed dezynfekcją może się przyczynić się do generowania dodatkowych ilości PWO podczas dystrybucji wody przy minimalnym chlorze resztkowym. Analiza materii organicznej po biodegradacji wykazuje, iż także związki o wyższych ciężarach cząsteczkowych są odpowiedzialne za podtrzymywanie życia biologicznego. Przy użyciu wysokosprawnej chromatografii wykluczania stwierdzono, że za PWO odpowiadał szeroki zakres mas cząsteczkowych mimo, że udział składników organicznych o niskiej masie cząsteczkowej był większy [57]. Podobne wnioski sformułowali Hem i Efraimsen [58]. Stwierdzili, że część PWO może być związana z wyższymi ciężarami cząsteczkowymi materii organicznej. W swojej pracy wykazali, że w wodzie z trzech jezior norweskich 40 -50% PWO było związane z frakcjami o masie >1000 Da [58].

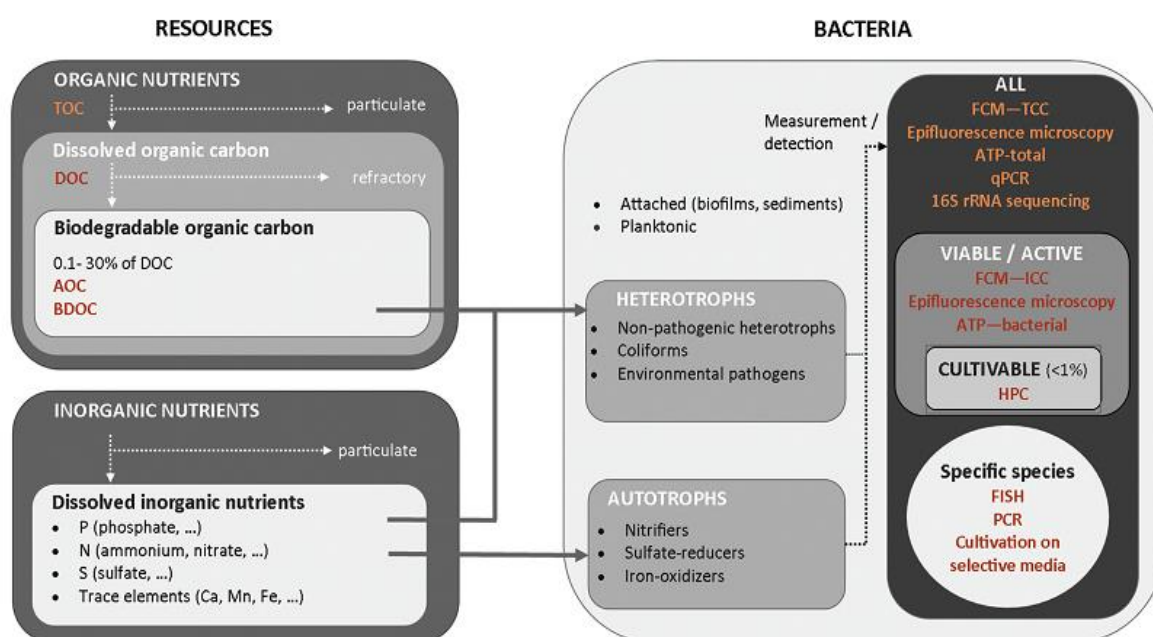
Nie ma wątpliwości, że przyswajalny (asymilowalny) węgiel organiczny (*PWO/AOC*) jest uważany za najłatwiej dostępną dla mikroorganizmów część rozpuszczonego węgla organicznego. W efekcie PWO odpowiada za nadmierny rozwój mikroorganizmów i brak stabilności biologicznej wody [41,46,56,59,60,61].

Jak wcześniej wspomniano metodę oznaczania PWO jako pierwszy zaproponował Van der Kooij w 1982 roku, natomiast metodę oznaczania BRWO opracował Joret w 1986. Od tego czasu wiele wyników badań potwierdziło zależność pomiędzy zarówno PWO jak i BRWO, a wtórnym rozwojem mikroorganizmów w wodzie w sieci wodociągowej. Obydwie metody badawcze wymagają czasu na uzyskanie wyniku, w zależności od stężenia początkowego czas hodowli wynosi 4 – 6 dób. Czas wymagany do oceny ubytku PWO czy też BRWO w wyniku biodegradacji jest znacząco dłuższy niż w praktyce jest możliwy do uzyskania w procesie filtracji na biologicznie aktywnych złożach węglowych (standardowo czas filtracji waha się w przedziale 20 – 40 minut) i powolnych filtrach piaskowych, na których średni czas filtracji wynosi kilka godzin. To oznacza, że poziom usuwania rozpuszczonych związków organicznych w procesie uzdatniania wody przed dezynfekcją końcową, może być niewystarczający do zapewnienia stabilności biologicznej wody tłocznej do sieci.

2.4.3. Mikroorganizmy w wodzie uzdatnionej

Obecność mikroorganizmów w sieci wodociągowej jest związana z ich wtórnym rozwojem przy niedoborze środków dezynfekcyjnych, zbyt małej prędkości przepływu wody, optymalnej do rozwoju temperaturze wody i zawartości łatwo przyswajalnych związków węgla, azotu i fosforu. Rozwijające się mikroorganizmy tworzą na ściankach przewodów wodociągowych biofilm składający się z drobnoustrojów heterotroficznych, wśród których stwierdza się m.in. oportunistycznie patogenne i patogenne bakterie, grzyby, pierwotniaki oraz wirusy [35,62-65]. Wtórny wzrost bakterii w sieci dystrybucyjnej może przyspieszyć korozję i powodować zużycie resztkowej ilości środków dezynfekcyjnych [65]. Obecność w wodzie uzdatnionej BWO zapewnia energię i węgiel dla rozwoju bakterii heterotroficznych co jest szczególnie ważne dla utrzymania stabilności biologicznej wody [26,66].

Prest [26] przedstawiła schemat zależności (rysunek 6) rozwoju organizmów heterotroficznych i autotroficznych od dostępności składników odżywczych organicznych i nieorganicznych.



Rysunek 6. Zależność rozwoju mikroorganizmów od dostępnych składników odżywczych [26]

Do rozwoju bakterii heterotroficznych niezbędne są: biodegradowalny węgiel organiczny, który według [26] stanowi od 0,1 do 30% RWO oraz nieorganiczne substancje biogenne. Rozwój bakterii autotroficznych limitowany jest jedynie obecnością nieorganicznych

substancji biogenych. Do badania obecności w wodzie zarówno jednej, jak i drugiej grupy mikroorganizmów mogą być wykorzystywane te same metody. Monitorowanie może odbywać się m.in. metodą HPC, ale też metodą ATP. W celu określenia zmian liczby bakterii w stagnującej wodzie wodociągowej autorzy [17] porównywali wartości HPC otrzymywane dla wody uzdatnionej i w systemie dystrybucji. Zbadano, że w wodzie uzdatnionej, w systemie dystrybucyjnym, bakterie heterotroficzne i ich liczba znacznie wzrastała w przypadku stagnacji wody. Związane to było z dostępnością PWO/AOC [60].

Chen i in. stwierdzili, że wartość HPC w wodzie wodociągowej stagnującej może zwiększyć się czterokrotnie w stosunku do wody uzdatnionej i dwa razy w stosunku do wody płynącej w systemie dystrybucyjnym. Należy mieć na uwadze, że metoda HPC jest słabo skorelowana z przyswajalnym węglem organicznym [68].

Dobłą miarą tworzącego się biofilmu na powierzchni materiałów używanych do budowy sieci wodociągowej jest adenozynotrójfosforan (ATP), testy polegające na ocenie ilości i szybkości wzrostu biofilmu na powierzchni różnych materiałów prowadził van der Kooij i in., których wyniki zostały opublikowane w kilku pracach [53,59,68]. Wykazano, że ATP na poziomie <10ng/l (10pg/ml) świadczy o wysokiej biostabilności wody. Badanie poziomu ATP w wodzie polega na wykrywaniu bioluminescencji wytwarzanej podczas enzymatycznej reakcji przekształcania ATP w AMP (adenozynomonofosforan) w obecności kompleksu lucyferyna-lucyferaza. Wskaźnik ATP był wykorzystywany do oceny biodegradowalności materiałów konstrukcyjnych do budowy sieci wodociągowych [53,56].

2.5. Procesy jednostkowe uzdatniania wód powierzchniowych

Rodzaj procesów jednostkowych uzdatniania wody zależy od rodzaju i stężeń domieszek oraz zanieczyszczeń, które muszą być usunięte z wody. W związku z różnym składem fizyczno–chemicznym wód powierzchniowych, infiltracyjnych i podziemnych są wymagane inne procesy ich uzdatniania. Wody powierzchniowe, szczególnie te bogate w związki organiczne wymagają zastosowania zaawansowanych procesów jednostkowych, takich jak koagulacja z sedymentacją, bądź flotacją, utlenianie ozonem i filtracja na złożu granulowanego węgla aktywnego (GWA). Zapewnienie bezpieczeństwa dostarczanej wody realizowane głównie poprzez dezynfekcję chemiczną wody uzdatnionej.

2.5.1. Proces infiltracji

Infiltracja najczęściej jest stosowana w celu zwiększenia zasobów wód podziemnych bądź jako proces oczyszczania wód. Proces infiltracji wód powierzchniowych rzecznych jest wstępnym (pośrednim) procesem wykorzystywanym przy uzdatnianiu wód ujmowanych z rzek. Infiltracja pozwala na znaczące oczyszczenie wody przed konwencjonalnym procesem uzdatniania. Zasadniczo wyróżnia się dwa typy infiltracji wód powierzchniowych: brzegową i poddenną. Infiltracja brzegowa (sztuczna) to szereg procesów zachodzących w toni wodnej basenów infiltracyjnych, w osadach dennych basenów oraz warstwie wodonośnej. Proces infiltracji brzegowej pozwala na stabilizację temperatury i parametrów fizyko-chemicznych ujmowanej wody. Infiltracja poddenna nie zapewnia takich efektów jak brzegowa, świadczy o tym m.in. temperatura wody infiltracyjnej. Woda po infiltracji poddennej podlega takim samym sezonowym wahaniom temperatury, jak woda powierzchniowa. Mimo krótkiego czasu infiltracji poddennej uzyskany efekt poprawy jakości wody ujmowanej jest wyraźnie widoczny. Potwierdzeniem tego jest redukcja mętności, RWO, absorbancji UV oraz barwy, dodatkowo obserwowane są ubytki tlenu. Proces infiltracji w przypadku ujmowania wód rzecznych jest bardzo ważnym etapem wstępnego oczyszczania wody. Ujęcia infiltracyjne są eksploatowane w różnych krajach w Europie, m. in w Polsce. W Zakładzie Centralnym w Warszawie wykorzystywana jest infiltracja poddenna.

2.5.2. Proces koagulacji

Kryterium wyboru koagulacji jako jeden z elementów procesu technologicznego to przede wszystkim barwa i mętność, a także wysoka zawartość rozpuszczonego węgla organicznego. Celem koagulacji jest więc obniżenie mętności wody oraz usuwanie związków organicznych odpowiedzialnych za barwę. Koagulacja prowadzi również do szeregu innych korzystnych efektów:

- poprzez usunięcie znacznych ilości węgla organicznego redukuje się zapotrzebowanie wody na chlor lub ozon,
- koagulacja obniża zwykle potencjał tworzenia trihalometanów (*THM*),
- usuwanie koloidów prowadzi również do usuwania słabo rozpuszczalnych substancji adsorbujących się na tych koloidach (np. *WWA* lub *DDT*),

- proces koagulacji prowadzi zwykle do wyraźnego obniżenia stężeń jonów metali ciężkich i to zarówno skompleksowanych, jak i niezwiązanych z koloidem organicznym,
- koagulacja usuwa bakterie i wirusy zaadsorbowane na cząstkach koloidów [2].

Koagulacja jest procesem dwufazowym polegającym na destabilizacji koloidów oraz ich flokulacji. Optymalizacja parametrów procesu koagulacji, zwłaszcza odczynu i prędkości mieszania oraz czasu flokulacji, gwarantuje skuteczność usuwania związków organicznych oznaczanych jako barwa, absorbancja UV, OWO. Efektem skutecznej koagulacji jest również redukcja mętności, a także trudno rozpuszczalnych mikrozanieczyszczeń. Według Świderskiej proces koagulacji zapewnia zmniejszenie zawartości OWO i wszystkich analizowanych jego frakcji, tzn. RWO, BRWO, PWO oraz frakcji nierozpuszczalnej. Efektywność procesu rośnie wraz ze wzrostem stężenia OWO przed procesem koagulacji i sedymentacji [70]. Według [71] w procesie koagulacji możliwe jest usunięcie związków humusowych w 33% i przyswajalnego węgla organicznego w 67%. Inni autorzy [10] stwierdzili, że w procesie koagulacji można również skutecznie obniżyć ilość mikrobiologicznie przyswajalnego fosforu (MAP). Podobne wyniki uzyskali [9] którzy stwierdzili efektywne usuwanie fosforu w konwencjonalnym procesie koagulacji i sedymentacji z zastosowaniem chlorku poliglinu jako koagulantu (w Tokio). Dlatego też zastosowanie procesu koagulacji jest wskazane przed ozonowaniem, który to proces powoduje wzrost stężenia MAP w uzdatnianej wodzie.

2.5.3. Utlenianie i sorpcja na GWA.

Proces adsorpcji w oczyszczaniu wód stosowany jest od lat dwudziestych ubiegłego wieku i jego zastosowanie systematycznie rośnie. Obecnie, z uwagi na zanieczyszczenie wód powierzchniowych związkami organicznymi syntetycznymi, a także z uwagi na generowanie uciążliwych produktów ubocznych utleniania chemicznego, adsorpcja na złożu granulowanego węgla aktywnego jest procesem bardzo ważnym i powszechnym w stacjach uzdatniania wody. Proces adsorpcji jest skuteczny szczególnie w usuwaniu związków powodujących smak i zapach wody oraz związków humusowych będących prekursorami ubocznych produktów dezynfekcji (UPD). Efektywność procesu filtracji na złożu GWA można zwiększyć poddając wodę przed procesem filtracji utlenianiu ozonem. Pod wpływem ozonowania uzyskujemy m.in. niskocząsteczkowe związki organiczne takie jak kwasy karboksylowe, keto- i aldokwasy oraz

aldehydy, a także utlenione silnie polarne związki organiczne podatne na biodegradację [72]. Proces ozonowania i filtracji na złożu biologicznie aktywnego węgla przynosi bardzo dobre efekty w usuwaniu biodegradowalnych związków węgla organicznego (BRWO). Stopień redukcji związków jest wynikiem procesów adsorpcji i biodegradacji.

O skuteczności procesu utleniania i sorpcji decydują parametry techniczne tj.:

- dawka, czas kontaktu wody z ozonem,
- czas kontaktu ze złożem GWA.

Filtracja na złożu granulowanego węgla aktywnego jest skuteczna w obniżaniu zawartości PWO w wodzie uzdatnianej, m.in. dzięki procesom biologicznym zachodzącym w złożu GWA. Polanska [31] wykazała, że filtracja na złożu granulowanego węgla aktywnego (GWA) po procesach wstępnego uzdatniania, które już znacząco obniżyły PWO, spowodowała dalsze obniżenie zawartości PWO o 18-25%. Zastosowanie ozonowania bezpośrednio przed filtracją na GWA, w celu utleniania materii organicznej, poprawia wydajność filtracji zwiększając aktywność bakterii w filtrze, co w konsekwencji skutkuje zwiększoną redukcją PWO [73-75]. Pod wpływem ozonowania wzrasta w całej masie materii organicznej procentowy udział frakcji o niskim (poniżej 500 Da) i średnim (500 ÷ 1000 Da) ciężarze cząsteczkowym, które mogą być skutecznie usuwane w procesie filtracji na biologicznie aktywnych złożach GWA [76]. Badania w skali laboratoryjnej przeprowadzone przez [77] również potwierdziły efektywność procesu ozonowania i filtracji na złożu GWA w zakresie redukcji zawartości materii organicznej w wodzie poddawanej tym procesom. Hammes i in. wykazali, że 60-90% PWO utworzonego po ozonowaniu wody powierzchniowej z jeziora stanowiły kwasy organiczne [78]. Vital i in. stwierdzili wzrost PWO z 20 do 120 µg C/l po ozonowaniu, podczas gdy stężenie RWO nie zmieniło się, co wskazuje na wyraźną zmianę składu związków organicznych w wodzie [79].

Terry i Summers przeprowadzili analizę danych na temat biodegradowalnej materii organicznej i wpływu procesów jednostkowych uzdatniania wody na przemiany tej materii i stwierdzili, że węgiel organiczny (OWO) w nieozonowanej wodzie składa się z 20% biodegradowalnego węgla organicznego (BWO) i 3% przyswajalnego węgla organicznego (PWO). W przypadku wód ozonowanych wartości te wzrosły do 30% BRWO i 9% PWO. Ponadto stwierdzili, że filtracja na złożu biologicznie aktywnym pozwala na usunięcie średnio 12% OWO. Przy czym ozonowanie wody przed filtracją pozwala na usunięcie 15% OWO. Nie bez znaczenia dla efektywności procesów jest temperatura, której wzrost od 10°C do <20°C, zwiększa efektywność usuwania OWO do 17% [39].

2.5.4. Dezynfekcja wody

Zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi woda ma być bezpieczna dla zdrowia tzn. wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie chorobotwórcze dla zdrowia ludzkiego. Ponadto nie może zawierać substancji chemicznych w ilościach zagrażających zdrowiu oraz nie powinna mieć agresywnych właściwości korozyjnych [80]. Bezpieczeństwo mikrobiologiczne jest podstawowym warunkiem, który limituje przydatność wody wodociągowej do spożycia, a chemiczna dezynfekcja końcowa zapewnia to bezpieczeństwo wody dostarczanej odbiorcom.

Najbardziej rozpowszechnionymi środkami stosowanymi do dezynfekcji wody są chlor, dwutlenek chloru, ozon, chloraminy (monochloramina). Poza metodami chemicznej dezynfekcji stosowane mogą być również metody fizyczne takie jak promieniowanie UV i ultradźwięki, ale w przypadku ultradźwięków – nie mają one zastosowania w skali technicznej. Najczęściej stosowana jest dezynfekcja chemiczna, szczególnie przy użyciu chloru lub podchlorynu sodu z uwagi na wysoką skuteczność i niską cenę. Zachowanie stabilności biologicznej wody wymaga uwzględnienia w prowadzeniu procesu technologicznego faktu, że na etapie końcowej dezynfekcji chemicznej zachodzą również reakcje utleniania, które nie kończą się przed wtłoczeniem wody do sieci, ale zachodzą również w sieci dystrybucyjnej. Konsekwencją tych reakcji może być utrata stabilności biologicznej wody na drodze do odbiorcy. Chemiczne środki dezynfekcyjne, jak już wcześniej wspomniano, są równocześnie silnymi utleniaczami i w końcowej dezynfekcji wody uzdatnionej łatwo reagują z naturalną materią organiczną. Produkty utleniania są różne i zależą od rodzaju środka dezynfekcyjnego. W systemie dystrybucyjnym następuje powolny wzrost ubocznych produktów utleniania, a jednocześnie spada stężenie środka dezynfekcyjnego. Wprowadzanie utleniaczy do wody prowadzi do tworzenia ubocznych produktów w wyniku utleniania materii organicznej. Są to m. in. kwasy organiczne, aldehydy, a także niezidentyfikowane jeszcze związki [81-84]. Dlatego też w niektórych krajach europejskich, np. w Holandii, Szwajcarii, Austrii i Niemczech, postawiono na takie prowadzenie procesów technologicznych, żeby maksymalnie usuwać z wody w czasie uzdatniania związki organiczne, które mogą służyć jako źródło węgla dla wtórnego rozwoju bakterii. Dodatkową wagę przykładą się do budowy i eksploatacji sieci wodociągowej, tak aby warunki dostarczania odbiorcom wody nie sprzyjały rozwojowi bakterii.

2.5.4.1. Dezynfekcja chlorem

Chlor - w zależności od pH wody występuje w postaci: HOCl, ClO⁻.

Chlor lub podchloryn sodu wykazuje wysoką skuteczność w dezaktywacji mikroorganizmów, ale w wyniku reakcji z materią organiczną tworzy uboczne produkty dezynfekcji w postaci związków chloroorganicznych (głównie THM i kwasy halogenooctowe).

Rozwój wiedzy i metod badawczych skuteczności prowadzonych procesów, jak również wykrywania produktów ubocznych dezynfekcji chlorem wykazał powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji w postaci związków chloroorganicznych. Wśród nich najwięcej uwagi poświęca się trihalometanom, które według WHO, w wysokich stężeniach mogą wykazywać działanie mutagenne i kancerogenne. Zainteresowanie ubocznymi produktami dezynfekcji rozpoczęło się w 1974 roku dzięki opublikowaniu prac dowodzących powstawania chloroformu na skutek dezynfekcji chlorem [83,84]. Informacje o powstawaniu trihalometanów w procesie dezynfekcji wody skojarzono z opublikowanymi wtedy doniesieniami o kancerogennej aktywności chloroformu [72,85]. Od tamtego czasu zidentyfikowanych zostało wiele związków będących ubocznymi produktami chlorowania wody. Dużą grupę stanowią związki chloroorganiczne, jednak chlorowanie wody prowadzi również do powstawania aldehydów i kwasów karboksylowych w wyniku procesu utleniania. W przypadku obecności bromków w wodzie poddawanej chlorowaniu powstają również związki bromoorganiczne.

Konieczność zachowania bezpieczeństwa mikrobiologicznego wody, które jest priorytetowym celem dotyczącym wymagań jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi sprawia, że w Polsce woda uzdatniona tłoczona do dużych układów dystrybucyjnych jest dezynfekowana chemicznie.

Analiza zmian struktury materii organicznej pozostającej w wodzie uzdatnionej poddawanej chemicznej dezynfekcji jest przedmiotem wielu badań. Uboczne produkty dezynfekcji chlorem zostały dość dokładnie rozpoznane i uznane jako związki trudno biodegradowalne, a także niebędące głównym czynnikiem wtórnego rozwoju bakterii w sieci wodociągowej.

Potwierdza to wielu autorów którzy stwierdzili, że materia organiczna wchodzi w reakcję z chlorem (powszechnie używanym jako środek dezynfekujący), co może prowadzić do powstawania rakotwórczych i mutagennych produktów ubocznych dezynfekcji [83,86]. Prace [87,88,89] dowiodły, że zarówno wstępne utlenianie i dezynfekcja wody chlorem lub

dwutlenkiem chloru, powodują zmiany w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych na skutek czego mogą powodować wzrost dostępności biologicznej związków organicznych obecnych w wodzie poddanej dezynfekcji i wprowadzonej do sieci. Dowiedziono [89] że najmniej zmian obserwuje się w rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych, w wodach poddawanych utlenianiu chlorem, szczególnie w wodzie, w której zawartość materii organicznej o wysokich ciężarach cząsteczkowych była bardzo wysoka. Podjęto też próbę określenia zależności pomiędzy poziomem chloru wolnego w sieci wodociągowej i dopuszczalnym poziomem PWO nie powodującym utraty stabilności wody [36]. Na tej podstawie sformułowano zależności, przedstawione (tabela 1) poniżej.

Tabela 1. Dopuszczalny poziom PWO w wodzie w sieci przy zachowaniu odpowiedniego poziomu chloru wolnego. Zestawienie na podstawie [36].

Wolny chlor resztkowy (mg Cl ₂ /l)	Dopuszczalny PWO (µg C/l)
0.05	10.9
0,10	33,6
0,15	108
0,17	227

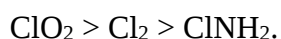
Autorzy innej publikacji [90] stwierdzili, że przy chlorowaniu wody poziom PWO wzrasta, wraz ze wzrostem czasu reakcji dla tej samej dawki chloru, osiągając maksimum po 6 h reakcji. Stwierdzono również [10], że chlorowanie wody nie wpływało na zmianę stężenia biologicznie przyswajalnego fosforu (*MAP*).

2.5.4.2. Dezynfekcja dwutlenkiem chloru

Pod koniec XX wieku bardzo powszechnie do dezynfekcji wody zaczęto stosować dwutlenek chloru (*ClO₂*). Początkowo sądzono, że *ClO₂* nie wchodzi w reakcje z materią organiczną. Mechanizm dezynfekcji wody jest inny niż w przypadku dezynfekcji chlorem, dwutlenek chloru tworzy nieorganiczne produkty uboczne, takie jak chloryny i chlorany [91]. W procesie dezynfekcji dwutlenkiem chloru nie tworzą się chloroorganiczne produkty uboczne. Produktami ubocznymi utleniania materii organicznej w tym przypadku są aldehydy i niskocząsteczkowe kwasy organiczne, ale też związki o nieustalonych strukturach [91]. Bardzo ważne jest to, że po dezynfekcji wody przy użyciu *ClO₂*, nie powstają chlorowane

związki organiczne. Reakcje utleniania materii organicznej obecnej w wodzie, w sieci wodociągowej prowadzą do powstawania m.in. biodegradowalnej materii kosztem ubytku dezynfektanta .

Reakcja z ClO_2 prowadzi głównie do utleniania cząsteczek o zakresie mas cząsteczkowych 3 500-500 Da, do ubocznych produktów o ciężarach cząsteczkowych poniżej 300 Da [92]. Dwutlenek chloru charakteryzuje się wysokim potencjałem tworzenia BRWO, a większość biodegradowalnych produktów ubocznych utleniania dwutlenkiem chloru pozostaje do tej pory niezidentyfikowana [91]. Jednak z uwagi na silne właściwości dezynfekcyjne dwutlenek chloru (m.in. Warszawa, Poznań, Kraków) jest obecnie często stosowany jako środek dezynfekcyjny przed wtłoczeniem wody do układu dystrybucyjnego. Stwierdzono, również że utleniające właściwości dwutlenku chloru w przypadku wody wcześniej poddawanej ozonowaniu przyczyniają się do generowania większej ilości kwasów karboksylowych, niż wtedy gdy woda nie była poddawana ozonowaniu [72,91,93]. W innych badaniach [94] wykazano, że skuteczność dezynfekcji jest różna dla chloru, chloramin i dwutlenku chloru i jest następująca:

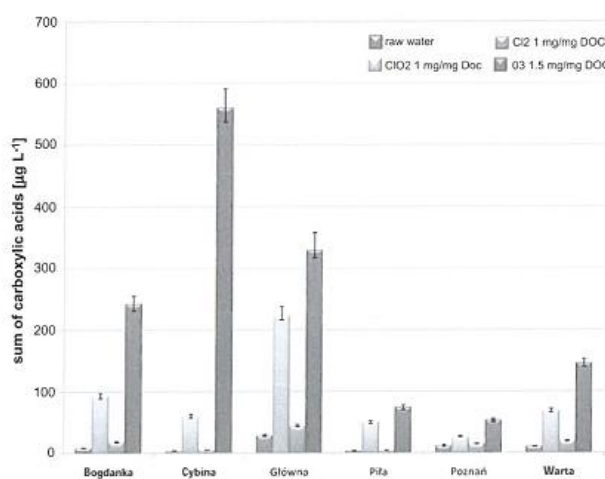


Dwutlenek chloru jest znacznie bardziej skuteczny w dezaktywacji bakterii w sieci niż chlor lub chloraminy.

2.5.4.3. Dezynfekcja ozonem

Ozon - O_3 , jest bardzo silnym utleniaczem i ma bardzo dobre właściwości dezynfekcyjne, jednak z uwagi na bardzo szybki rozpad cząsteczki ozonu nie zabezpiecza wody w sieci przed wtórnym zanieczyszczeniem. Dlatego ozonu nie stosuje się do dezynfekcji końcowej. Ozonowanie prowadzi również do powstawania szeregu produktów ubocznych reakcji utleniania materii organicznej m. in. związków karbonylowych, aldehydów i kwasów karboksylowych, które są częścią biodegradowalnego węgla organicznego (BRWO). Pod wpływem ozonowania wzrasta w całej masie materii organicznej procentowy udział związków o niskim (poniżej 500 Da) i średnim ($500 \div 1000$ Da) ciężarze cząsteczkowym, które mogą być skutecznie usuwane w procesie filtracji na biologicznie aktywnych złożach GWA [89]. Stwierdzono również największy potencjał tworzenia BRWO przy utlenianiu ozonem oraz, że kwasy karboksylowe stanowią ok. 20% BRWO.

Jak wskazuje m.in. Minear i Amy oraz Gajdoš reakcja utleniania ozonem przebiega bardzo szybko, podczas gdy dwutlenek chloru reaguje powoli z rozpuszczoną w wodzie uzdatnionej materią organiczną i praktycznie nie tworzy chlorowanych produktów ubocznych [92,95,96]. Według Świetlik i in. najbardziej znaczące zmiany ciężarów cząsteczkowych obserwowano podczas utleniania naturalnej materii organicznej ozonem [92]. Analizowano również stężenia powstających prostych związków organicznych w wodzie poddawanej utlenianiu. Poniżej (rysunek 7) przedstawiono ilości kwasów karboksylowych generowanych pod wpływem utleniania chlorem, dwutlenkiem chloru i ozonem.



Rysunek 7. Suma kwasów karboksylowych generowanych w procesie dezynfekcji [92]

Doświadczenie to pokazuje, że zastosowanie utleniania ozonem w większości przypadków powoduje generowanie kilkunastokrotnie większej ilości prostych związków organicznych, niż utlenianie przy użyciu dwutlenku chloru. Dodatkowo, ozonowanie wody powoduje wzrost stężenia MAP [10] co wykazano w czterech z sześciu badanych SUW.

2.5.4.4. Dezynfekcja chloraminą

Chloraminy (przede wszystkim monochloramina) zapewniają długotrwałą dezynfekcję w czasie dystrybucji wody siecią wodociągową. Chloraminy są używane jako środek dezynfekujący wody przeznaczonej do spożycia od ponad 100 lat. Po raz pierwszy były użyte do dezynfekcji wody w 1916 r w Ottawie (Kanada). W Stanach Zjednoczonych pierwsze zastosowanie miało miejsce w 1917 roku, w Denver w stanie Kolorado [97]. Monochloramina jest skutecznym środkiem dezynfekcyjnym na bazie chloru szeroko stosowanym w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie i Wielkiej Brytanii. Według autorów [98] z uwagi na to, że chlor i dwutlenek chloru intensyfikują korozję elektrochemiczną, metali, ich stosowanie jest

zalecane wówczas, gdy system dystrybucji wykonany jest głównie z materiałów niekorodujących lub kiedy intensywność korozji jest mała. W przeciwnym wypadku (oraz przy wyższej temperaturze wody) bardziej przydatna jest monochloramina, która jest zdecydowanie mniej reaktywna z substancjami zredukowanymi i organicznymi, co znacznie ogranicza tworzenie THM-ów [18,99,100]. Wadą chloramin (w porównaniu z chlorem i dwutlenkiem chloru) jest mniejsza skuteczność w dezaktywacji pierwotniaków i wirusów [29,101]. Również istotnym mankamentem stosowania monochloraminy jest stwarzanie warunków do przebiegu nitryfikacji w systemie dystrybucji [35].

Monochloroamina jest szeroko stosowana do dezynfekcji wody w USA, Kanadzie, Australii i Nowej Zelandii ale jej zasadniczą wadą jest możliwość generowania (w tym w sieci) nitrozodimetyloaminy (NDMA). Nitrozoaminy w NDMA są związkami polarnymi, rozpuszczalnymi w wodzie [105] prawdopodobnie mającymi kancerogenny wpływ na człowieka. Dlatego też, należy tak prowadzić proces uzdatniania wody, aby ograniczać ryzyko generowania NDMA.

2.5.4.5. Dystrybucja wody bez dezynfekcji chemicznej

Obecnie w różnych krajach przedsiębiorstwa wodociągowe dostarczają wodę bez dezynfekcji chemicznej, a takie działania są możliwe przy spełnieniu kryteriów biostabilności wody. W Niemczech woda bez dezynfekcji chemicznej musi spełniać wymagania normy, która nakłada na przedsiębiorstwo konieczność regularnego wykonywania badań Heterotrophic Plate Count (HPC) – a wyniki, tj. liczba bakterii heterotroficznych musi być $<5 \text{ jtk/cm}^3$, wymagane jest również utrzymanie ciśnienia w sieci na takim poziomie, aby zapobiegać intruzjom do wewnątrz, dodatkowo wymagane jest okresowe czyszczenie zbiorników i sieci. Materiały stosowane do budowy sieci nie mogą w czasie eksploatacji uwalniać żadnych substancji biodegradowalnych. Ocena zdolności wody do powodowania wzrostu bakterii prowadzona jest wg metody opisanej przez Wernera i Hambsha [102]. Najciekawsze wydają się osiągnięcia holenderskie – w Holandii od 2005r. nie używa się już chloru w procesach uzdatniania wody ani do utleniania wstępnego ani do dezynfekcji końcowej. Możliwość dystrybucji wód wodociągowych bez dezynfekcji chemicznej jest owocem wieloletnich badań w Holandii prowadzonych głównie przez van der Kooija [29,40,51,69,103].

System proponowany przez Holendrów opiera się o pięć głównych wskazówek [104]:

- Wybór źródła wody – możliwie najlepszej jakości – postawą są wody podziemne (lub infiltracyjne);
- Stosowanie fizycznych metod uzdatniania (sedymentacja, filtracja, dezynfekcja promieniami UV) w przypadku konieczności wprowadzenia procesu utlenienia/dezynfekcji stosowany jest ozon i/lub nadtlenku wodoru zamiast chloru;
- Dbłość o prowadzenie prac w przypadku awarii – zapobieganie przedostawania się zanieczyszczeń;
- Produkcja wody biologicznie stabilnej;
- Ciągły monitoring sieci.

Inną filozofię dostarczania wody bezpiecznej mikrobiologicznie reprezentują Amerykanie. Według amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US EPA*) [106] należy utrzymywać obecny system stosowania dezynfekcji chemicznej tak długo jak nie zostaną wyjaśnione problemy związane z wtórnym rozwojem bakterii w sieciach dystrybucyjnych. Amerykanie ponadto zwracają uwagę na niebezpieczeństwo skażenia wody przy zmianach ciśnienia w sieci, które mogą powodować zasysanie zanieczyszczeń. Autor [107] sądzi, że nie do końca są zrozumiałe procesy rządzące rozwojem bakterii w sieci oraz, że istnieje zbyt wiele kontrowersyjnych doniesień na ten temat. W innej pracy [108] wskazywany jest wiek i stan sieci dystrybucyjnych oraz przewaga żeliwa szarego jako materiału konstrukcyjnego co, zdaniem autora, uniemożliwia rozprowadzanie wody niedezynfekowanej chemicznie.

Doniesienia literaturowe na temat skutków ubocznych stosowania chemicznych środków do dezynfekcji wody wskazują, że problem utrzymania jakości wody dostarczanej odbiorcom jest złożony. W większej części przeanalizowanej literatury dominuje pogląd, że należy maksymalizować usuwanie z wody poddawanej uzdatnianiu związków organicznych, szczególnie frakcji PWO. Takie prowadzenie procesu technologicznego pozwala na minimalizację, lub całkowitą rezygnację z dezynfekcji chemicznej wody przed wtłoczeniem jej do sieci wodociągowej. Z drugiej strony należy też wskazać, że PWO jest jak dotąd, dość słabo scharakteryzowane pod względem chemicznym.

3. CEL PRACY

Celem pracy jest analiza parametrów jakości wody uzdatnionej, szczególnie parametrów charakteryzujących zawartość materii organicznej od momentu ujmowania wody, aż do odbiorcy końcowego pod kątem oceny stabilności biologicznej wody w sieci wodociągowej. Analiza zmian jakości wody w sieci dystrybucyjnej oraz przeprowadzone doświadczenia na odcinku badawczym w różnych okresach roku hydrologicznego i symulowanych, niekorzystnych warunkach pracy sieci mają na celu :

Ocenę możliwości rezygnacji z dezynfekcji chemicznej wody produkowanej w Zakładzie Centralnym SUW Filtry (Warszawa).

4. CZĘŚĆ PRAKTYCZNA I DOŚWIADCZALNA

4.1. Opis systemu zaopatrzenia w wodę aglomeracji warszawskiej

Aglomeracja warszawska zaopatrywana jest w wodę z dwóch zakładów wodociągowych - Zakładu Centralnego w ramach którego pracują dwie stacje SUW Filtry i SUW Praga oraz Zakładu Północnego. Surowcem dla dwóch pierwszych stacji jest woda infiltracyjna ujmowana spod dna Wisły, a dla Zakładu Północnego woda powierzchniowa z Zalewu Zegrzyńskiego.

Woda uzdatniona tłoczona jest do wspólnego układu dystrybucyjnego - całość stanowi Wodociąg Układu Centralnego. Strefy zasilania każdego zakładu nie są sztywno określone, aby zapewnić jak najwyższy stopień niezawodności dostawy wody. Z uwagi na wydajności poszczególnych stacji, utrzymywana jest następująca struktura zaopatrzenia w wodę:

- ZCE SUW Filtry – ok. 50% zapotrzebowania,
- ZCE SUW Praga – ok. 20% zapotrzebowania,
- Zakład Północny – ok. 30% zapotrzebowania.

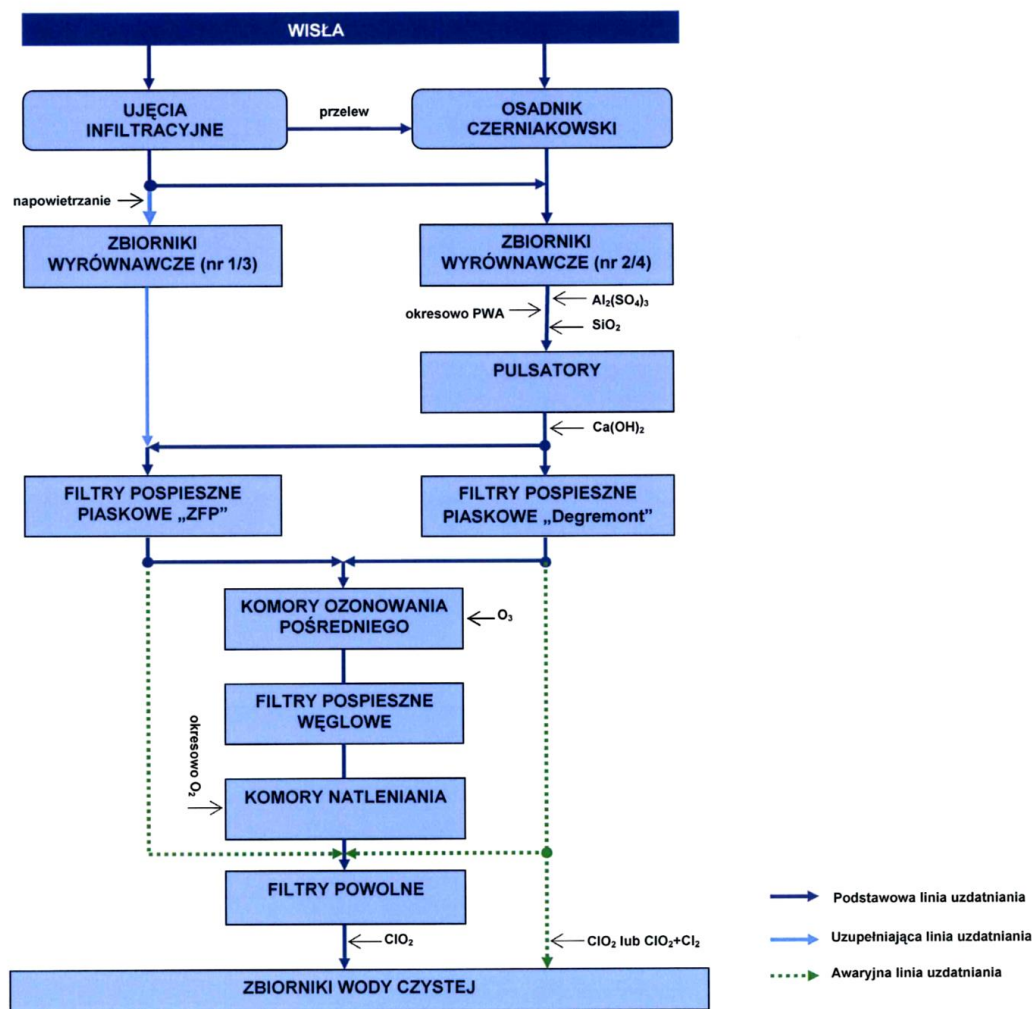
4.1.1. Zakład Centralny – SUW Filtry

Zakład Centralny SUW Filtry jest najstarszym zakładem uzdatniającym wodę dla Warszawy. Pracuje od 3 lipca 1886 r., a w 2016 roku obchodził swoje 130 lecie. Wybudowany wg projektu W. H. Lindley'a, początkowo uzdatniał wodę powierzchniową z Wisły na filtrach powolnych. W miarę wzrostu zanieczyszczenia wód Wisły układ technologiczny Stacji Filtrów był rozbudowywany. Już w latach 30-tych XX wieku układ technologiczny został rozbudowany o filtry piaskowe pospieszne – Zakład Filtrów Pospiesznych. Z uwagi na znaczne pogorszenie jakości wody powierzchniowej, w latach 70-tych XX w została przeprowadzona kolejna znacząca modernizacja stacji – wybudowany został II ciąg technologiczny, oparty na chemicznym uzdatnianiu wody powierzchniowej metodą koagulacji z sedymentacją w pulsatorach i filtracją pospieszną. Do procesu koagulacji stosowano siarczan glinu ($Al_2(SO_4)_3$), wspomagany krzemionką aktywowaną. Pogarszanie jakości wody powierzchniowej oraz pozytywny efekt pracy pierwszej studni infiltracyjnej na rzece Wiśle, nadały kierunek dalszego rozwoju i budowy kolejnych ujęć poddennych.

Obecnie eksploatowanych jest siedem studni infiltracyjnych, które pokrywają całkowite zapotrzebowanie na wodę do uzdatniania w Zakładzie Centralnym. Czas infiltracji wody to około 30 godzin, ale jest zbyt krótki, aby osiągnąć stabilizację temperatury wody. Kolejnym etapem modernizacji było w 1998 r. wdrożenie dwutlenku chloru do dezynfekcji wody. Za podstawowy cel dalszej modernizacji układu uzdatniania w SUW Filtry przyjęto zwiększenie stopnia oczyszczania wody do poziomu umożliwiającego stosowanie w procesie dezynfekcji końcowej wyłącznie dwutlenku chloru, w dawkach nie przekraczających $0,4 \text{ g/m}^3$. Ten cel został osiągnięty po oddaniu do eksploatacji w październiku 2010 r. inwestycji, w ramach której układ technologiczny został rozbudowany o procesy ozonowania pośredniego i filtracji na węglu aktywnym.

4.1.1.1. Aktualnie eksploatowany układ technologiczny SUW

Procesy jednostkowe uzdatniania wody na Stacji Filtrów, ukierunkowane są głównie na usuwanie naturalnej materii organicznej. Sekwencja poszczególnych etapów została przedstawiona schematycznie poniżej (rysunek 8).



Rysunek 8. Schemat blokowy procesu technologicznego w SUW Filtry Zakładu Centralnego

Jakość wody powierzchniowej w Wiśle jest zła, dlatego też obecnie nie jest już ujmowana woda powierzchniowa, a jedynie infiltracyjna. Układ technologiczny po modernizacji pracuje wyłącznie w oparciu o wodę infiltracyjną. Nadmiar wody pochodzący bezpośrednio z ujęć poddennych gromadzony jest w Osadniku Czerniakowskim. Proces infiltracji, który trwa ok 30 godzin pozwala i zakłada się, że pozwala na obniżenie zawartości materii organicznej średnio ok. 15 do 20%.

W układzie są dwie linie produkcyjne – podstawowa i uzupełniająca. Podstawą układu technologicznego jest proces koagulacji oraz utleniania i filtracji przez złożę granulowanego węgla aktywnego, co ma przede wszystkim za zadanie usuwanie materii organicznej oraz mikroorganizmów obecnych w wodzie ujmowanej.

Ujmowana woda gromadzona jest terenie SUW Filtry w zbiornikach wody surowej, następnie poprzez pompownię II-go stopnia dopływa do komory, w której następuje równomierny rozdział wody do czterech pulsatorów. Jednocześnie jest to punkt dozowania roztworów reagentów do pulsatorów (siarczanu glinu, krzemionki aktywowanej, pylistego węgla aktywnego). Każdy pulsator ma wydajność maksymalną 3 850 m³/h. Przepływ wody w pulsatorze jest przeciwpływowy w stosunku do opadających grawitacyjnie kłaczków, co powoduje utrzymywanie warstwy zawieszonego osadu. Maksymalna prędkość wznoszenia wody w pulsatorze, odpowiadająca jego maksymalnej wydajności wynosi 0,96 mm/s [109].

Po procesie koagulacji i sedymentacji w pulsatorach, a przed filtracją piaskową woda stabilizowana jest chemicznie wapnem. Filtracja pospieszna na złożach filtrów piaskowych odbywa się równolegle zarówno na I jak i II ciągu z prędkością filtracji w granicach 5,5 ÷ 6,5 m/h. Okresowo, przy pogorszeniu jakości wody surowej, w procesie koagulacji może być stosowana sorpcja na pylistym węglu aktywnym.

W zależności od jakości wody infiltracyjnej, jej część może być uzdatniana w linii uzupełniającej, z pominięciem procesów chemicznych poprzedzających ozonowanie pośrednie. Linia uzupełniająca wykorzystuje obiekty I ciągu i obejmuje procesy napowietrzania, sedymentacji oraz filtracji pospiesznej na złożach filtrów piaskowych. Na filtrach I ciągu w takim przypadku filtrowana jest dodatkowo część wody po koagulacji doprowadzana z II ciągu (linia podstawowa) oraz woda po napowietrzaniu i sedymentacji (linia uzupełniająca). Ilościowy rozdział wody infiltracyjnej na linię podstawową i uzupełniającą zależy od jakości surowca, temperatury wody i aktualnego zapotrzebowania na wodę w aglomeracji warszawskiej. Proces koagulacji wody mierzony efektywnością usuwania RWO jako wskaźnika zawartości związków organicznych w wodzie uzdatnianej pozwala usunięcie średnio ok. 15% RWO w stosunku do jego stężenia w wodzie infiltracyjnej. Stopień usuwania materii organicznej w procesie koagulacji zależy od dawki koagulanta.

Woda po filtrach pospiesznych piaskowych I i II ciągu kierowana jest do Budynku Filtrów Węglowych odrębnymi rurociągami (z I ciągu pompowo, z II ciągu grawitacyjnie). Wymieszanie wody następuje w komorze mieszania, z której przepływa do dwóch połączonych hydraulicznie bliźniaczych zbiorników wyrównawczych. W ich najniższej części zainstalowane są pompy zatapialne pompowni pośredniej, które tłoczą wodę do komór ozonowania pośredniego.

W obiekcie znajdują się cztery komory ozonowania. Ilość komór włączonych do pracy zależy od wielkości produkcji wody oraz zapotrzebowania na ozon. Każda komora ozonowania stanowi zamknięty zbiornik żelbetowy, podzielony na sześć kolejnych segmentów. Cztery pierwsze, o głębokości czynnej 8,7 m, stanowią właściwą komorę reakcji z nominalnym czasem kontaktu wody z ozonem 10 min. Dwa końcowe, wyposażone w przelewy burzliwe, są segmentami odpływowymi, w których następuje odgazowanie wody. Dozowanie ozonu odbywa się w pierwszym i trzecim segmencie w przeciwnym kierunku do przepływającej wody. W zależności od potrzeb technologicznych może być stosowany jeden z pięciu wariantów rozdziału dawki ozonu: 100/0%, 60/40%, 50/50%, 40/60% i 0/100%. Gaz ozonowy wprowadzany jest do wody systemem drobnopęcherzykowym, poprzez układ ceramicznych dyfuzorów porowatych. Zasadą technologiczną przyjętą przy prowadzeniu procesu ozonowania pośredniego jest stosowanie dawek ozonu zgodnych z zapotrzebowaniem, tj. takich, przy których stężenie ozonu pozostałego w wodzie po części reakcyjnej komór wynosi $0,05 \div 0,15$ mg/l. Sterowanie dozowaniem ozonu odbywa się automatycznie, z korektą zwrotną dawki od sygnałów, z analizatorów on-line stężenia ozonu pozostałego, którego wartość jest zadawana w powyższym zakresie. Wielkość nastawy zależy od temperatury i zawartości bromków w wodzie poddawanej ozonowaniu. Instalacja ozonowania umożliwia dozowanie ozonu w dawkach $0,5 \div 2$ g/m³. Ozon produkowany jest z tlenu technicznego (z LOx) przez generatory ozonu. Zainstalowane są trzy ozonatory, o wydajności nominalnej 12,5 kg O₃/h każdy. Ich praca sterowana jest automatycznie, z utrzymywaniem stałego zadanego stężenia ozonu (nominalnie 10% wagowo, tj. 147,8 g O₃/Nm³).

Woda z komór ozonowania pośredniego odpływa do zespołu 18 filtrów węglowych, usytuowanych w dwóch grupach po 9 filtrów. Złoże filtracyjne stanowi granulowany węgiel aktywny ziarnisty wyprodukowany na bazie węgla kamiennego. Wysokość złoża wynosi 2,60 m. Łącznie w filtrach znajduje się ponad 5 000 m³ węgla. Czas kontaktu wody ze złożem przy maksymalnej wydajności 300 000 m³/d wynosi 24 min. Złoże filtrów są cyklicznie płukane. Filtrocykl wynosi 1 ÷ 3 tygodni, w zależności od temperatury wody (dłuższy w zimie, krótszy w lecie). Na efektywność procesu utleniania i sorpcji na złożu GWA wpływają zarówno temperatura wody jak i dawka ozonu. W SUW Filtry w procesie ozonowania i filtracji węglowej powinna następować min. 10% redukcja związków organicznych mierzonych jako RWO.

Po filtrach węglowych woda kierowana jest do czterech komór natleniania. Natlenianie prowadzone jest okresowo. Ma na celu uzupełnienie tlenu zużywanego w procesach biologicznych zachodzących w złożach GWA do poziomu zapewniającego optymalne warunki pracy filtrów powolnych, do których płynie grawitacyjnie woda po ozonowaniu i filtracji węglowej. Instalacja uruchamiana jest przy spadku stężenia tlenu poniżej 8 mg/l. W części kontaktowej komór, o głębokości czynnej 7,75 m, zamontowane są na dnie dyfuzory membranowe do drobnopęcherzykowego wprowadzania tlenu do wody. Instalacja natleniania umożliwia dozowanie tlenu w dawkach $1 \div 6 \text{ g/m}^3$. Jest ono sterowane automatycznie od stężenia tlenu mierzonego on-line w rurociągach odpływowych wody z komór. W okresie niskich temperatur natleniania wody nie jest prowadzone, a komory pełnią wówczas funkcję przepływową.

Woda po procesie ozonowania i filtracji na złożu GWA kierowana jest do filtrów powolnych ze złożem piaskowym, część filtrów piaskowych ma 10 cm warstwę GWA. W obecnym układzie uzdatniania filtry pospieszne węglowe poprzedzone ozonowaniem przejmują ciężar usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, pozostałych po procesach koagulacji i filtracji pospiesznej piaskowej, natomiast zadaniem filtrów powolnych, stanowiących końcowe urządzenia uzdatniające przed dezynfekcją, jest stabilizacja biologiczna wody. Filtracja powolna odbywa się z maksymalną prędkością filtracji do 0,2 m/h, optymalna 0,1 m/h i czas kontaktu ze złożem dla maksymalnej prędkości filtracji wynosi 6,25 h, a dla optymalnej 12,5 h. Woda po filtrach powolnych dezynfekowana jest dwutlenkiem chloru, magazynowana w zbiornikach wody czystej i przez pompownie III^o tłoczona do sieci miejskiej. Filtracja powolna, dzięki zachodzącym w złożu filtracyjnym procesom biochemicznym, prowadzi do dalszej redukcji zawartości materii organicznej. Należy jednak mieć na uwadze, że proces jest mocno uzależniony od temperatury wody oraz zawartości tlenu rozpuszczonego, dlatego efektywność filtracji powolnej jest różna w różnych okresach roku hydrologicznego.

Na wypadek awaryjnego wyłączenia Budynku Ozonowania Pośredniego i Filtrów Węglowych istnieje możliwość pracy układu technologicznego z pominięciem tych procesów. W takim przypadku woda po filtrach pospiesznych piaskowych I i II ciągu może być kierowana poprzez komorę mieszania do zbiorników wyrównawczych w obiekcie i następnie przewodami obiegowymi do układu rurociągów zasilających filtry powolne.

4.1.2. Układ dystrybucji wody w aglomeracji warszawskiej

Układ dystrybucyjny wody przeznaczonej do spożycia przez mieszkańców aglomeracji warszawskiej liczy ponad 3 200 km i jest podzielony na trzy strefy zasilnia. Strefy pomiędzy SUW nie są sztywno rozdzielone, podział utrzymywany jest poprzez ustaloną wysokość ciśnienia na wyjściu z każdej Stacji.

Zasadniczy jest podział na dwie strefy ciśnień, związany z układem wysokościowym miasta, a jego granica przebiega wzdłuż Skarpy Wiślanej – górne miasto (strefa W) i dolne miasto (strefa N) które wyznaczają podział pomiędzy strefą SUW Filtry i SUW Praga.

W związku z ponad 100 letnią historią Wodociągów Warszawskich, sieć dystrybucyjna jest bardzo zróżnicowana pod względem wiekowym i materiałowym. Poglądowy podział stref zasilania aglomeracji warszawskiej został przedstawiony na mapce poniżej.



Rysunek 9. Podział na strefy zasilania aglomeracji warszawskiej

Kolorem niebieskim na rysunku 9, zaznaczona została strefa zasilania SUW Filtry. Ze strefy zasilania SUW Filtry, wyniki badań z czterech, wybranych punktów monitorowania jakości wody będą przedmiotem dalszej analizy.

4.1.3. Odcinek pilotowy

W 2012 roku, na terenie SUW Filtry zostało zmontowane z fragmentów rur, pobranych z sieci wodociągowej na terenie Warszawy, stanowisko badawcze gdzie prowadzone były badania ukierunkowane na ocenę stabilności wody dostarczanej odbiorcom. Celem badań była ocena wpływu stagnacji na jakość wody w sieci wodociągowej oraz możliwości zapobiegania temu procesowi. Wyniki badań zostaną przeanalizowane w dalszej części pracy.

Badania jakości wody pobieranej ze stacji badawczej, prowadzone były przy utrzymaniu:

- ukierunkowanego przepływu wody,
- niskich prędkości przepływu oraz okresów stagnacji wody w odcinku pilotowym.

Stanowisko badawcze zostało zbudowane z czterech fragmentów przewodów, w tym dwóch fragmentów rur wyciętych z sieci dystrybucyjnej na terenie Warszawy oraz odcinków: nowego z żeliwa sferoidalnego i polietylenu (PE). Odcinek z polietylenu stanowił połączenie wewnętrznej sieci obiektowej ze stanowiskiem badawczym, a zasadniczą część stanowią odcinki: stalowe i żeliwne. Wycięte z eksploatowanej sieci na terenie Warszawy, fragmenty rur zostały zabezpieczone przed wyschnięciem, w celu zminimalizowania reakcji zachodzących w osadach zdeponowanych wewnątrz rurociągów.

Odcinek pilotowy ma łączną długość 56 m, na którą składa się:

- odcinek z PE Ø 50 mm – długość 14,00 m;
- odcinek z żeliwa szarego Ø 100 mm – długość 14,20 m;
- odcinek ze stali Ø 80 mm – długość 16,00 m;
- odcinek z żeliwa sferoidalnego Ø 100 mm – długość 11,80 m.



Rysunek 10. Zdjęcia odcinka badawczego

Do budynku na terenie SUW Filtry, w którym zlokalizowane zostało stanowisko badawcze, wodę doprowadzono siecią wewnętrzną z przyłącza wodociągowego od ul. Krzywickiego. Sieć wewnętrzna jest wykonana i połączona z różnych materiałów. Najdłuższy odcinek od przyłącza - 231 m, to przewód polietylenowy (PE) o średnicy $\varnothing$ 160 mm, połączony ze starym odcinkiem z żeliwa szarego o długości 23 m, zasilającym bezpośrednio budynek, w którym jest stanowisko. Przewód żeliwny ma średnicę $\varnothing$ 120 mm. Instalacja wewnętrzna budynku wykonana jest z polietylenu o średnicy $\varnothing$ 50 mm.

4.1.4. Zakres badanych parametrów

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [80] w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, przedsiębiorstwo wodociągowe zobowiązane jest do prowadzenia regularnej kontroli wody dostarczanej odbiorcom zarówno na wyjściu ze stacji uzdatniania jak i w sieci wodociągowej.

Zakres badań wynikający z ww. Rozporządzenia obejmuje następujące oznaczenia:

- w zakresie monitoringu kontrolnego: wskaźniki fizyko-chemiczne - jon amonowy, barwa, chlor wolny, dwutlenek chloru, glin, mętność, odczyn pH, przewodność, smak, zapach, chlorki, mangan, żelazo wskaźniki mikrobiologiczne – Enterokoki, Escherichia coli, bakterie grupy

coli, *Clostridium perfringens*, a także w wytypowanych punktach ogólną liczbę mikroorganizmów w 22°C;

- w zakresie monitoringu przeglądowego: badania obejmują wszystkie ww. parametry mikrobiologiczne oraz fizyko-chemiczne, a ponadto: azotany, azotyny, akryloamid, antymon, arsen, benzen, benzo(a)piren, bor, bromiany, chlorek winylu, chrom, cyjanki, 1,2-dichloroetan, epichlorohydryna, fluorki, kadm, miedź, nikiel ołów, pestycydy, sumę pestycydów, rtęć, selen, sumę trichloroetenu i tetrachloroetenu, sumę chloranów i chlorynów, sumę WWA, sumę THM, OWO, siarczany, sól, utlenialność, tryt oraz całkowitą dopuszczalną dawkę (dotyczy badań radiologicznych).

MPWiK w m.st. Warszawie S.A. prowadzi badania jakości wody w zakresie monitoringu kontrolnego na wyjściach z SUW codziennie, a w punktach monitoringu jakości wody w sieci wodociągowej z częstotliwością raz w miesiącu. Wytypowane punkty stałej kontroli jakości wody w całym obszarze sieci dystrybucyjnej uwzględniają przeciętne warunki pracy sieci wodociągowej, a także miejsca potencjalnie niekorzystne (topografia terenu, układ sieci wodociągowej, warunki hydrauliczne pracy sieci, itp.).

4.1.4.1. Zakres parametrów wykorzystany w pracy

Do analizy, na potrzeby niniejszej pracy zostały wybrane parametry jakości wody, które charakteryzują naturalną materię organiczną zawartą w wodzie poddawanej uzdatnianiu oraz w sieci dystrybucyjnej. Lata objęte analizą to 2013 ÷ 2016. Badania na odcinku pilotowym prowadzone były od października 2012, ale na potrzeby niniejszej pracy uwzględniono okres od stycznia 2013 do grudnia 2015 roku.

4.1.4.1.1. Zakres analizowanych parametrów na potrzeby oceny efektywności procesu uzdatniania wody

Do oceny efektywności procesów uzdatniania w SUW Filtry, z poszczególnych etapów procesu tj. ujęcie - woda powierzchniowa i infiltracyjna, układ technologiczny - woda po procesie koagulacji i filtracji pospiesznej piaskowej, woda po procesie ozonowania pośredniego i filtracji na złożu granulowanego węgla aktywnego (GWA) woda po filtracji powolnej przed dezynfekcją oraz na wyjściu z SUW (po dezynfekcji).

Tabela 2. Harmonogram badań analizowanych parametrów

Punkt kontroli	Parametry								
	Mętność	RWO	Absorbancja UV	Barwa	Indeks namanganianowy	Azotany	Tlen	Temperatura	Ogólna liczba bakterii w 22°C
woda powierzchniowa	1xD	1xT	1xD	1xD	1xD	3xT	1xD	1xD	1xT
woda infiltracyjna	1xD	1xT	1xD	1xD	3xT	3xT	1xD	1xD	1xT
woda po koagulacji	2xT	1xT	2xT	2xT	1xT	-	1xT	-	1xT
woda po filtracji GWA	2xT	1xT	2xT	2xT	1xT	-	1xT	-	1xT
woda po filtrach powolnych	2xT	1xT	2xT	2xT	1xT	1xM	1xT	-	1xT
woda po dezynfekcji	1xD	1xT	1xD	1xD	1xT	1xM	1xM	1xD	1xD

Zakres parametrów poddanych analizie:

Barwa, RWO, absorbancja UV, indeks nadmanganianowy, azotany, tlen rozpuszczony, mętność, ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C, temperatura;

Dodatkowo analiza efektywności redukcji poszczególnych parametrów została oparta o dawki reagentów stosowanych w procesie technologicznym SUW Filtry.

4.1.4.1.2. Zakres analizowanych parametrów w punktach monitoringowych jakości wody w sieci dystrybucyjnej

Do analizy zmian jakości wody w sieci dystrybucyjnej, w strefie SUW Filtry zostały wybrane cztery punkty monitoringu, które są zlokalizowane w różnej odległości od SUW Filtry i czas przebywania wody w sieci, w tych punktach wynosi do 24 godzin lub je przekracza do 48 godzin (ocena na podstawie wyników symulacji przeprowadzonych na modelu hydraulicznym sieci wodociągowej w strefie SUW Filtry). Na potrzeby monitoringu jakości wody dostarczanej odbiorcom regularnie wykonywane są badania zgodnie z wymaganiami rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [80]. Próbkę do badań jakości wody z punktów monitoringu pobierane były z częstotliwością raz na miesiąc, a zakres parametrów badanych parametrów to:

- jon amonowy, barwa, pozostałość środka dezynfekcyjnego - chlor wolny i dwutlenek chloru, glin, mętność, odczyn, przewodność, smak, zapach, chlorki i żelazo.

W niniejszej pracy na potrzeby oceny zmian jakości wody zachodzących w sieci dystrybucyjnej zostały wybrane i przeanalizowane następujące parametry.

Tabela 3. Zakres i częstotliwość analizowanych parametrów

Parametr	Częstotliwość
mikroorg. w 22C	1xM
Mętność	1xM
pH	1xM
tlen rozpuszczony	1xM
amonowy jon	1xM
azotyny	1xM
azotany	1xM
pozostały dezynfektant	1xM

4.1.4.1.3. Zakres analizowanych parametrów z odcinka pilotowego

Przepływ wody w odcinku badawczym był utrzymywany przez cały okres prowadzonych badań, prędkość przepływu w pierwszym okresie, od czasu uruchomienia odcinka w październiku 2012 do grudnia 2013 była stała i wynosiła 0,05 m/s (tabela 4). Od marca 2014 do grudnia 2015 roku, kiedy zostały zakończone badania na odcinku pilotowym utrzymywana była prędkość przepływu na poziomie 0,1 m/s (tabela 5).

Tabela 4. Harmonogram pobierania próbek wody w ramach sesji badawczych dla prędkości przepływu 0,05 m/s.

Punkt poboru	Dzień tygodnia	Godzina	Zakres badań	Parametry pracy odcinka	Uwagi
dopływ do stanowiska	czwartek	godz.6:00	zakres I		
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
dopływ do stanowiska	piątek	godz.6:00	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
Sobota niedziela nie wykonujemy badań				stały przepływ z v=0,05m/s	
dopływ do stanowiska	poniedziałek	godz.6:00	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,05m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.12:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 6 godzinach
kranik II	wtorek	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 24 godzinach
kranik II	środa	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 48 godzinach
kranik II	czwartek	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 72 godzinach

Tabela 5. Harmonogram pobierania próbek wody w ramach sesji badawczych dla prędkości przepływu 0,1 m/s.

Punkt poboru	Dzień tygodnia	Godzina	Zakres badań	Parametry pracy odcinka	Uwagi
dopływ do stanowiska	czwartek	godz.6:00	zakres I		
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
dopływ do stanowiska	piątek	godz.6:00	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
Sobota niedziela nie wykonujemy badań				stały przepływ z v=0,1m/s	
dopływ do stanowiska	poniedziałek	godz.6:00	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	
kranik I		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.6:20	zakres I	stały przepływ z v=0,1m/s	pobranie próbki po 20 minutach
kranik II		godz.12:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 6 godzinach
kranik II	wtorek	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 24 godzinach
kranik II	środa	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 48 godzinach
kranik II	czwartek	godz.6:00	zakres I	stagnacja	pobranie próbki po 72 godzinach

Powyżej w tabelach zostały przedstawione harmonogramy sesji. Sesje badawcze na odcinku pilotowym były organizowane z częstotliwością raz miesiącu. Rozpoczywały się w czwartek rano – pierwszy pobór próbek wody na dopływie do odcinka badawczego o godzinie 6:00 i na odpływie o 6:20. Przesunięcie czasowe uwzględniało czas przepływu wody przez odcinek badawczy. Kolejny pobór odbywał się w piątek, w sobotę i niedzielę nie były pobierane próbki do badań. Trzeci dzień badawczy, którym utrzymywany był przepływ to poniedziałek – godziny poranne. W poniedziałek po porannym poborze przepływ wody był zamykany i kolejne próbki pobierane były po ustalonych godzinach stagnacji. Zmiana prędkości przepływu miała na celu porównanie i ocenę wpływu prędkości na jakość badanej wody.

Próbki wody pobieranej z odcinka badawczego sieci wodociągowej były badane w zakresie przedstawionym poniżej w tabeli.

Tabela 6. Zakres badanych parametrów wody z odcinka badawczego

Lp.	Zakres badań
1	Temperatura
2	Tlen rozpuszczony
3	pH
4	Zapach
5	Mętność
6	Barwa
7	OWO/RWO
8	Absorbancja UV 254 nm
9	Żelazo
10	Żelazo (+2)
11	Mangan
12	Zasadowość
13	Jon amonowy
14	Pozostałość środka dezynfekcyjnego
15	Chlorki
16	Siarczany
17	Analiza mikrobiologiczna
	ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C
	bakterie grupy coli
	Escherichia coli
	Enterokoki
	Clostridium perfringens

4.1.4.1.4. Analiza kwasów karboksylowych jako przedstawiciela PWO

Zakres badań pilotowy prowadzonych w okresie od października 2012 roku do grudnia 2015 roku był rozszerzony o analizy kwasów karboksylowych w wodzie uzdatnionej przed dezynfekcją, w wodzie po dezynfekcji i w wodzie pobieranej z odcinka badawczego. Częstotliwość pobierania próbek na potrzeby badania kwasów karboksylowych wynikała z harmonogramu badań sesji badawczych dla odcinka pilotowego. W analizie na potrzeby niniejszej pracy uwzględniono okres od stycznia 2013 do czerwca 2015 roku.

Wszystkie badania laboratoryjne, parametrów jakości wody, wymaganych przepisami prawa analizowanych w niniejszej pracy zostały wykonane przez Zakład Laboratoriów MPWiK S.A., które posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) nr AB 811[110]. Akredytacją nie są objęte oznaczanie żelaza (II) tlenu rozpuszczonego oraz kwasów karboksylowych.

4.1.5. Analiza wyników badań z poszczególnych etapów uzdatniania wody SUW Filtry

Procesy jednostkowe SUW Filtry i ich efektywność zostaną szczegółowo przeanalizowane w zakresie usuwania związków organicznych stanowiących źródło biodegradowalnego węgla organicznego (BWO) wpływającego na stabilność biologiczną wody uzdatnionej. Analiza zostanie przeprowadzona na podstawie wyników badań laboratoryjnych, a parametry charakteryzujące zawartość materii organicznej poddane analizie to: RWO, absorpcja UV, barwa oraz indeks nadmanganianowy. Dodatkowo przeanalizowane zostaną zmiany stężenia tlenu i azotanów, które również mają wpływ na rozwój mikroorganizmów. Jako tło zmian zawartości poszczególnych parametrów w wodzie ujmowanej posłuży poziom wody w rzece oraz temperatura wody.

Analizą objęte zostaną cztery lata badań: 2013 ÷ 2016, w podziale na poszczególne etapy procesu technologicznego SUW Filtry.

Poniżej przedstawione zostało zestawienie analizowanych etapów.

- Woda powierzchniowa i infiltracyjna;
- Woda infiltracyjna oraz woda po procesie koagulacji i filtracji pospiesznej na filtrach piaskowych, z uwzględnieniem dawki koagulantu;
- Woda po procesie koagulacji z wodą po procesie ozonowania pośredniego i filtracji na złożu granulowanego węgla aktywnego (GWA);
- Woda po procesie ozon-węgiel i procesie filtracji powolnej;
- Woda po procesie filtracji powolnej i dezynfekcji dwutlenkiem chloru.

Wyniki analiz zostały przedstawione w zestawieniach tabelarycznych oraz na wykresach obrazujących zmiany analizowanych parametrów w funkcji czasu oraz jako korelacje poszczególnych parametrów.

4.1.6. Monitoring jakości wody w sieci

W wyniku analiz stwierdzano okresowe zmiany jakości wody w układzie dystrybucyjnym, szczególnie w punktach najbardziej oddalonych od SUW.

Na potrzeby niniejszej pracy wybrane zostały cztery punkty monitoringowe ze strefy zasilania SUW Filtry, z których przeanalizowane zostaną wyniki badań w zakresie opisanym wyżej (rozdział 4.1.4.1.2.). W analizie zostały uwzględnione wyniki badań z lat 2013÷2016.

4.1.7. Odcinek badawczy

W ramach grantu badawczego nr N N204 339337 w latach 2009–2011, pod kierunkiem ZTUW Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza, przy udziale MPWiK S.A i Aquanet Poznań, prowadzone były badania dotyczące korozji sieci wodociągowych i jej wpływu na pogorszenie jakości wody dostarczanej odbiorcom. W ramach tych badań m. in. przeprowadzone zostały doświadczenia na odcinku sieci wodociągowej wewnętrznej w Zakładzie Północnym. Badania wykazały zmiany jakości wody w okresach stagnacji w sieci dystrybucyjnej. Udowodniono, że pogorszenie jakości wody w okresach stagnacji związane jest z obecnością osadów korozyjnych i wodą nadosadową, która stagnuje w przestrzeniach pomiędzy obrotami korozyjnych. Zbadanie składu chemicznego wód nadosadowych pozwoliło na wyjaśnienie przyczyn drastycznego pogorszenia jakości wody po okresach stagnacji – wznowienie przepływu powodowało mieszanie wody płynącej i stagnującej. W wodzie stagnującej wzrastało również stężenie BRWO powodując znaczący rozwój mikroorganizmów. Dodatkowo, z pobranych wycinków rur wyizolowane zostały osady korozyjne, w których stwierdzono obecność tzw. green rust'ów węglanowego, siarczanowego i chlorkowego: GR-(CO₃²⁻), GR-(SO₄²⁻), GR-(Cl-). Zidentyfikowano również magnetyt, getyt, syderyt i lepidokrokit [68].

5. WYNIKI I DISKUSJA

MPWiK w Warszawie w ostatnich latach zrealizowało ważną inwestycję polegającą na rozbudowie układu technologicznego SUW Filtry Wodociągu Centralnego. Wprowadzono ozonowanie wody i filtrację przez złożę granulowanego węgla aktywnego (GWA). Obecnie woda po filtrach ze złożem GWA kierowana jest na filtry powolne i dopiero po tej operacji jest dezynfekowana dwutlenkiem chloru. Takie procesy pozwalają na usuwanie z wody wszelkich reduktorów, które zdolne są do podtrzymywania życia biologicznego, w tym także przyswajalnego węgla organicznego (PWO). Tak przygotowana woda uzdatniona charakteryzuje się niewielkim zapotrzebowaniem na środek dezynfekcyjny. To pierwsza wskazówka, iż woda może zawierać niewielkie ilości PWO. Analiza przeprowadzona na potrzeby tej pracy pomoże odpowiedzieć na pytanie czy można jeszcze ograniczać dawki dezynfekcyjne, aż do zaniechania dezynfekcji chemicznej w SUW Filtry.

Jakość wody w czasie dostarczania jej odbiorcom systemem dystrybucyjnym, może ulec pogorszeniu, zarówno w zakresie parametrów organoleptycznych, chemicznych jak i mikrobiologicznych. Przyczyną tego jest może być niedostateczne usuwanie materii organicznej podczas uzdatniania dostarczanej wody oraz procesy korozji zachodzące w sieci dystrybucyjnej. Intensywna korozja skutkuje podwyższeniem mętności, obecnością metali - Fe, Mn, a w skrajnych przypadkach nawet NH_3 . Ponadto środek dezynfekcyjny reaguje z materią organiczną powodując wzrost, łatwo przyswajalnych związków lub innych ubocznych produktów dezynfekcji. Dostępność łatwo przyswajalnej materii organicznej narusza stabilność biologiczną wody i powoduje wtórny rozwój bakterii. To może prowadzić do zmian mętności, a w skrajnych przypadkach do powstawania nieprzyjemnych zapachów. Problem ten jest szczególnie widoczny w przypadku uzdatniania wód powierzchniowych, dezynfekowanych chemicznie i tłoczonych do rozległych systemów dystrybucyjnych.

Dlatego też, w niniejszej pracy podjęta została próba oceny możliwości rezygnacji z dezynfekcji chemicznej wody produkowanej w Zakładzie Centralnym SUW Filtry (Warszawa).

W tym celu zostanie przeprowadzona :

- Analiza zmian i zależności parametrów jakości związanych z obecnością materii organicznej w wodzie ujmowanej, na poszczególnych etapach uzdatniania i na wyjściu z SUW Filtry;

- Analiza parametrów jakości wody w wybranych punktach monitoringu;
- Analiza wyników badań z odcinka modelowego.

W przypadku stwierdzenia, że na obecnym etapie nie jest możliwa rezygnacja z dezynfekcji chemicznej, zostaną wskazane czynniki limitujące dla takich działań i ewentualne punkty do optymalizacji procesu uzdatniania.

5.1. Usuwanie materii organicznej w procesie infiltracji

Woda powierzchniowa w Wiśle jest złej jakości, szczególnie w zakresie parametrów mikrobiologicznych – bakterii i fitoplanktonu oraz w zakresie zawartości materii organicznej. Z uwagi na intensywne wykorzystanie, w latach wcześniejszych (okresowo również obecnie) rzeki jako odbiornika wód pokopalnianych, woda wiślana charakteryzuje się wysoką zawartością chlorków i bromków. Dlatego też już w latach 90-tych XX wieku MPWiK zrezygnowało z ujmowania wody powierzchniowej. Aktualnie na potrzeby procesu uzdatniania wody w SUW Filtry ujmowana jest woda infiltracyjna, spod dna rzeki Wisły. Dreny poszczególnych ujęć, którymi pobierana jest woda ułożone są na głębokości ok. 7 metrów w dnie rzeki, ale w zależności od poziomu wody w rzece oraz jej motoryki miąższość warstwy infiltracyjnej zmienia się. Średnio warstwa filtracyjna ma grubość ok. 5-6 m, a proces infiltracji trwa ok. 30 godzin. Taki czas pozwolił, w okresie objętym analizą (lata 2013÷2016) na efektywne usunięcie mętności poniżej 1 NTU oraz na usunięcie średnio około 23% procent naturalnej materii organicznej zawartej w wodzie powierzchniowej mierzonej jako RWO.

Proces infiltracji ma kluczowe znaczenie z zapewnieniu jakości wody ujmowanej, ponieważ woda powierzchniowa zawiera ładunek naturalnej materii organicznej przekraczający z zakresie wartości maksymalnych ChZT, kategorię A3 według klasyfikacji wód powierzchniowych przeznaczonych do ujmowania na potrzeby zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia.

5.1.1. RWO w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej

Z uwagi na bardzo dobre efekty procesu infiltracji w zakresie redukcji mętności – mętność wody po infiltracji poniżej 1 NTU, na potrzeby analizy przyjęto, że OWO wody infiltracyjnej i w dalszych etapach uzdatniania jest równe RWO. W wodzie powierzchniowej standardowo jest badane RWO.

Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie powierzchniowej oraz infiltracyjnej jest zmienna. Pomimo tego, że wartości średnie roczne RWO są dość wyrównane, to w latach 2013÷2016, które są objęte analizą na potrzeby niniejszej pracy, stężenie RWO w Wiśle zmieniało się w zakresie od 4 mg/l do 11 mg/l. W wodzie infiltracyjnej w tym samym okresie wahało się od 2,6 mg/l do 8,5 mg/l.

Tabela 7. Zestawienie wartości średnich rocznych RWO wody powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i.) , poziomu wody i temperatury w latach 2013÷2016

Lata	Średni poziom wody [cm]	Temperatura wartości średnie [oC]	RWO w.p. wartości średnie [mg/l]	RWO w.i. wartości średnie [mg/l]
2013	189	11,0	5,95	4,58
2014	189	12,2	5,51	4,33
2015	138	12,4	4,92	3,73
2016	144	12,0	5,14	3,84

Należy zwrócić uwagę na wyraźną różnicę w zakresie wartości średnich poziomu wody w rzece. Lata 2015 i 2016, to lata w których zanotowano znacznie niższy poziom opadów atmosferycznych w porównaniu do roku 2013 i 2014.

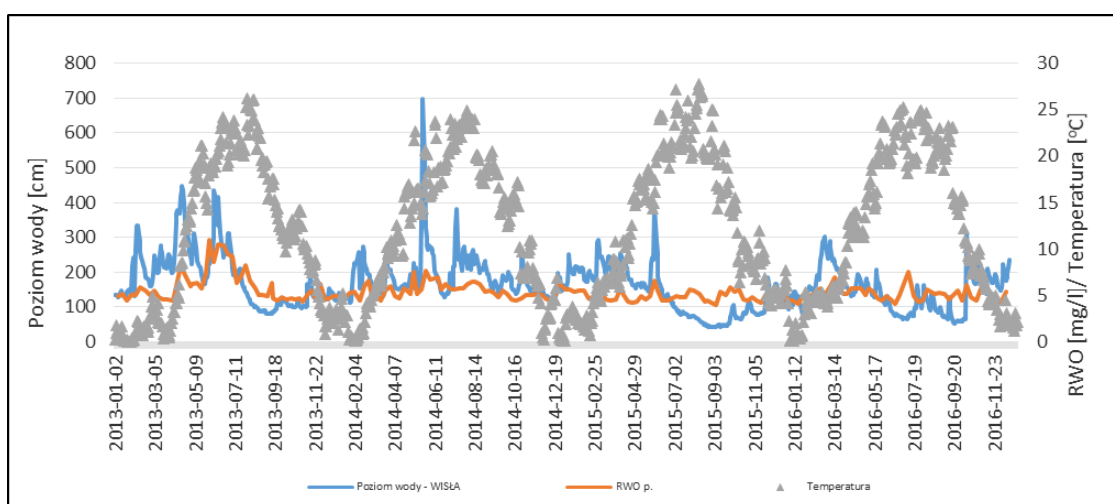
Maksymalny poziom wody w rzece – 697 cm, w analizowanym okresie odnotowano 21 maja 2014 roku, w kolejnych dniach poziom wody szybko obniżał się do 327 cm w dniu 26 maja 2014. W tym okresie RWO w wodzie w rzece oznaczone zostało na poziomie 7,6 mg/l – 21.05.2014 r. W wodzie infiltracyjnej pomiar wykonano w kolejnym dniu i oznaczono RWO na poziomie 5,2 mg/l. Temperatura wody, w tym czasie bardzo szybko rosła od 14,3°C - w dniu 21 maja, do 20,6°C - w dniu 26 maja. Temperatura wody do końca sierpnia utrzymywała się na średnim poziomie 20,7°C. Mimo tak znacznego wzrostu poziomu wody w rzece, RWO zarówno w wodzie powierzchniowej jak infiltracyjnej było niższe w czasie przechodzenia fali wezbraniowej niż w 2013 roku, kiedy odnotowano w przypadku RWO wartości maksymalne.

Jednak nie tylko wzrost poziomu wody wpływa na wzrost stężenia RWO. Najwyższe stężenia RWO, zarówno w wodzie powierzchniowej jak i infiltracyjnej, zostały oznaczone w czerwcu 2013 roku przy poziomie wody 413 cm. W tym okresie temperatura wody w rzece przekraczała 21°C, to może być również potwierdzeniem wpływu temperatury na ilość materii organicznej w wodzie. Wpływ temperatury na rozpuszczony węgiel organiczny jest opisywany w literaturze [17,26,31,37-39].

Dlatego też można przypuszczać, że zmiany stężenia RWO w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej zależą zarówno od poziomu wody, który jest związany z intensywnymi opadami atmosferycznymi, powodującymi wymywanie materii organicznej z gleb, jak i temperatury wody w rzece.

Zmiany zawartości materii organicznej w wodzie powierzchniowej w rzece są zjawiskiem typowym. Zmiany materii organicznej w wodzie powierzchniowej, oznaczanej jako RWO bądź absorbancją UV analizowali również autorzy [111,112]. Badania wody z rzeki White, w stanie Indiana potwierdzają zależność RWO od zmiany poziomu wody w rzece związanej ze spływem powierzchniowym, w wyniku intensywnych opadów atmosferycznych.

Zmiany zawartości rozpuszczonej materii organicznej, temperatury oraz poziomu wody w latach objętych analizą zostały przedstawione na rysunku 11.

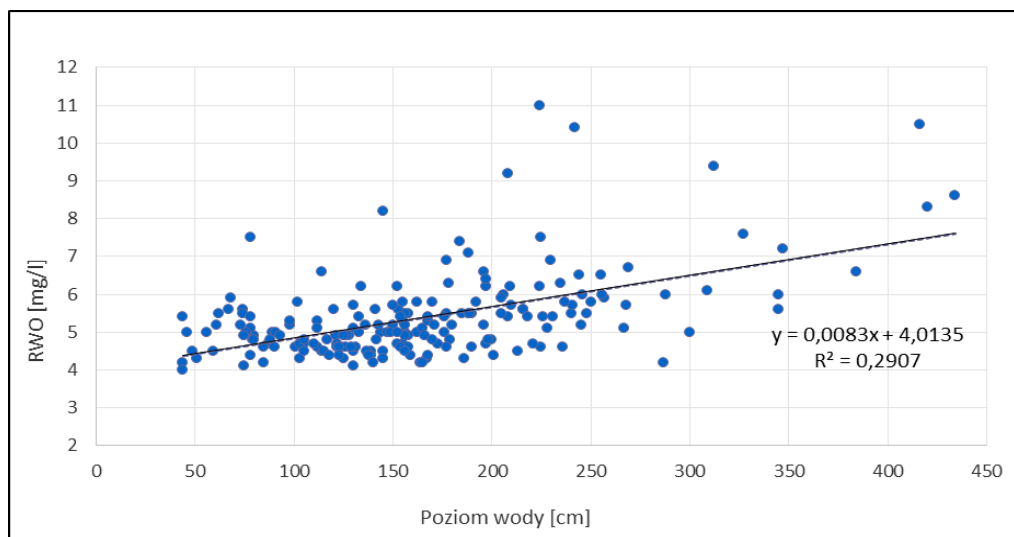


Rysunek 11. Zmiany stężenia RWO w wodzie powierzchniowej, poziomu wody i temperatury w latach 2013÷2016

Stwierdzono, że ze wzrostem poziomu wody, rośnie stężenie RWO. Wpływ temperatury nie jest tak wyraźny, jednak należy przypuszczać, że intensywne opady deszczu, powodujące dopływ materii organicznej w okresie wyższych temperatur skutkują wyższym stężeniem RWO, co jest widoczne na wykresie w 2013 roku. Ponadto zmiany poziomu wody w rzece mają wpływ na obniżenie efektywności procesu infiltracji szczególnie w przypadku bardzo wysokich stanów wody. Fale wezbraniowe i powodziowe powodują zwiększeniem motoryki rzeki, co skutkuje rozmywaniem złoża filtracyjnego nad drenami i skróceniem czasu infiltracji.

Wzrost poziomu wody w rzece, powodowany opadami, skutkuje również wzrostem liczby bakterii w wodzie powierzchniowej, jednak mimo obniżenia efektywności procesu infiltracji redukcja ogólnej liczby bakterii oznaczanych w 22°C wynosi średnio powyżej 90% .

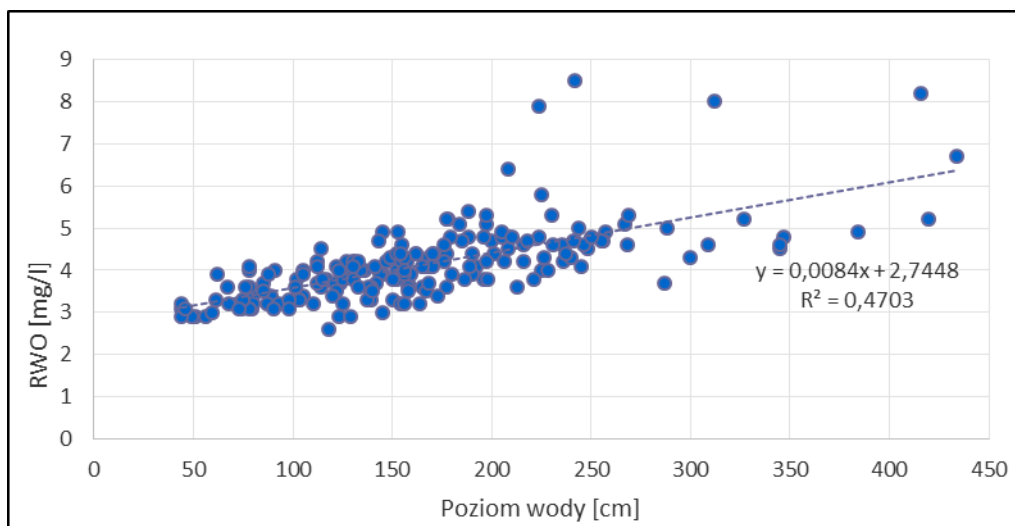
W celu oceny zależności stężenia RWO od warunków hydrologicznych zbadane zostały również korelacje.



Rysunek 12. Zależność stężenia RWO w wodzie powierzchniowej od poziomu wody w rzece

Mimo widocznej, w funkcji czasu, zmiany zawartości RWO wraz ze zmianą poziomu wody w rzece, korelacja wyrażona współczynnikiem determinacji jest „poniżej 0,5” (rysunek 12 i 13) co może świadczyć o słabym dopasowaniu modelu, zarówno w przypadku wody powierzchniowej i infiltracyjnej. To może potwierdzać wpływ jeszcze innych czynników (np. temperatury) na ten parametr.

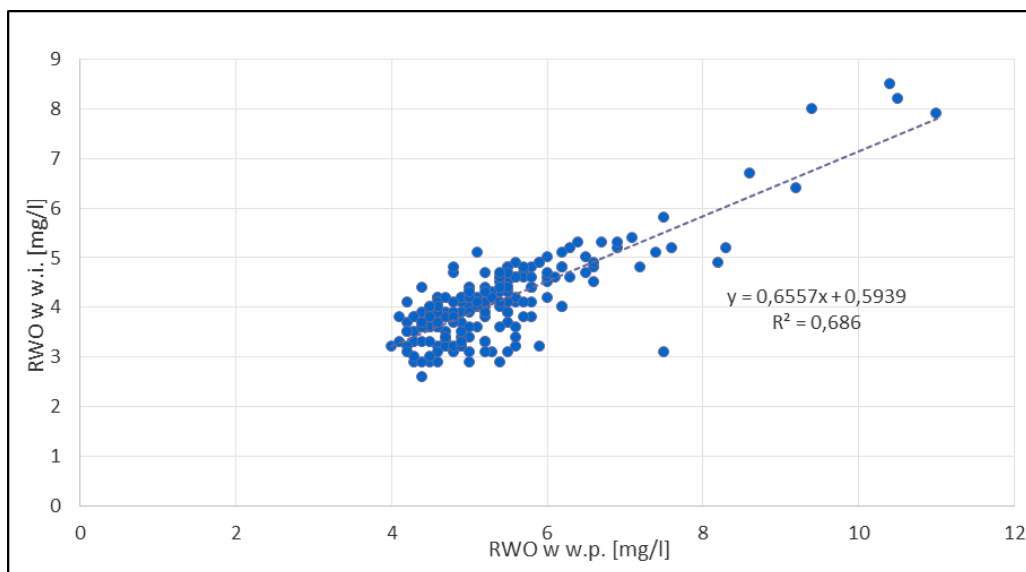
Jednak należy zwrócić uwagę, że korelacja RWO w wodzie infiltracyjnej z poziomem wody w rzece jest silniejsza. Jest to związane z tym, że wraz ze wzrostem poziomu wody rośnie prędkość jej przepływu, powodując rozmywanie złoży nad drenami. Naruszenie złoży filtracyjnego nad drenami znacząco wpływa na obniżenie efektywności procesu infiltracji.



Rysunek 13. Zależność stężenia RWO w wodzie infiltracyjnej od poziomu wody w rzece

Stężenie RWO w wodzie powierzchniowej w latach 2013÷2016 nie było niższe niż 4 mg/l, a w wodzie infiltracyjnej 2,6 mg/l. Zależność RWO w wodzie powierzchniowej oraz infiltracyjnej od temperatury nie została przedstawiona graficznie, ponieważ nie stwierdzono żadnej zależności. To może oznaczać, że temperatura jako taka nie jest limitująca. Jednak ma znaczenie jako dodatkowy czynnik wpływający na przebieg procesów biochemicznych.

Analiza wyników badań wykazała, że istnieje korelacja, mierzona współczynnikiem determinacji R^2 pomiędzy RWO w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej, $R^2 = 0,686$, co zostało przedstawione na wykresie (rysunek 14). Ze wzrostem zawartości materii organicznej mierzonej jako RWO w wodzie powierzchniowej, wzrasta stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie infiltracyjnej, która jest surowcem do uzdatniania w SUW Filtry.



Rysunek 14. Zależność stężenia RWO w wodzie infiltracyjnej od RWO w wodzie powierzchniowej

Współczynnik kierunkowy wskazuje, że w procesie infiltracji efektywnie usuwane jest ok. 35% RWO dla stężenia RWO powyżej 0,6 mg/l. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że wartość RWO w wodzie infiltracyjnej, w analizowanym okresie nie była niższa niż 2,6 mg/l. Może to być związane ze zbyt krótkim czasem infiltracji.

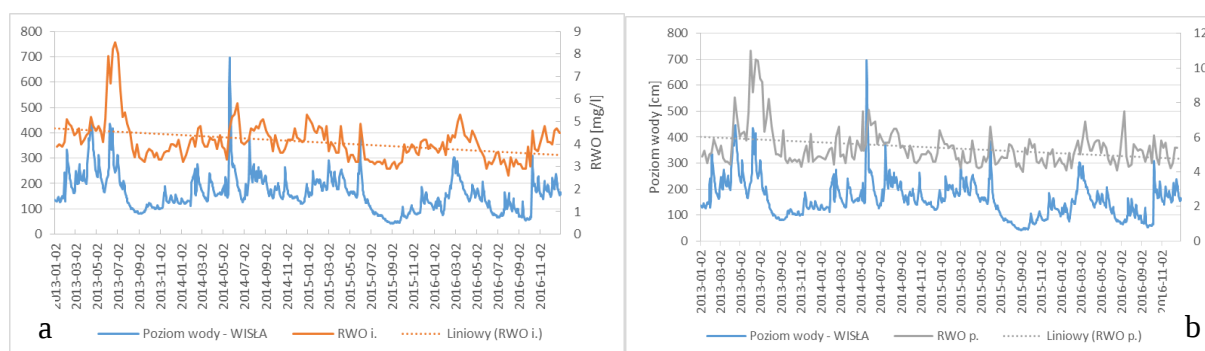
W wodzie powierzchniowej rutynowo badane jest stężenie RWO, to oznacza że poziom naturalnej materii organicznej (jako OWO) w wodzie z Wisły jest wyższy, gdyż jest sumą rozpuszczonej i zawieszonej materii organicznej [23,24]. Dlatego faktyczna efektywność infiltracji jest wyższa, ponieważ proces ten usuwa także ZMO, która nie jest mierzona w wodzie surowej, potwierdzeniem tego faktu bardzo niska mętność wody po infiltracji. Proces infiltracji pozwala skutecznie usunąć zawieszoną materię i dodatkowo część RWO. Dlatego też należy uznać, że proces infiltracji ma kluczowe znaczenie dla jakości wody ujmowanej w SUW Filtry.

Obecność naturalnej materii organicznej (*NOM*) w procesie uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia ma wpływ na jakość wody uzdatnionej oraz zmiany jej jakości w czasie dystrybucji. Ilościowe i jakościowe zmiany w materii organicznej związane z opadami i spływami powierzchniowymi wpływają na prowadzenie procesu technologicznego [111,112].

Tabela 8. Wartości średnie roczne RWO w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej

Lata	RWO w.p. wartości średnie [mg/l]	RWO w.i. wartości średnie [mg/l]	Procent redukcji
2013	5,95	4,58	23%
2014	5,51	4,33	21%
2015	4,92	3,73	24%
2016	5,14	3,84	25%

Efektywność procesu liczona jako procentowa redukcja RWO w procesie infiltracji, była w poszczególnych latach, na średnim poziomie 21÷25%. Stwierdzono, że redukcja RWO w procesie infiltracji, który trwa niewiele ponad dobę (średnio 30 godzin) jest istotna dla dalszych procesów jednostkowych. Średnie stężenie RWO w wodzie poddawanej uzdatnianiu w SUW Filtry, w całym analizowanym okresie wynosiło 4,2 mg C/l.

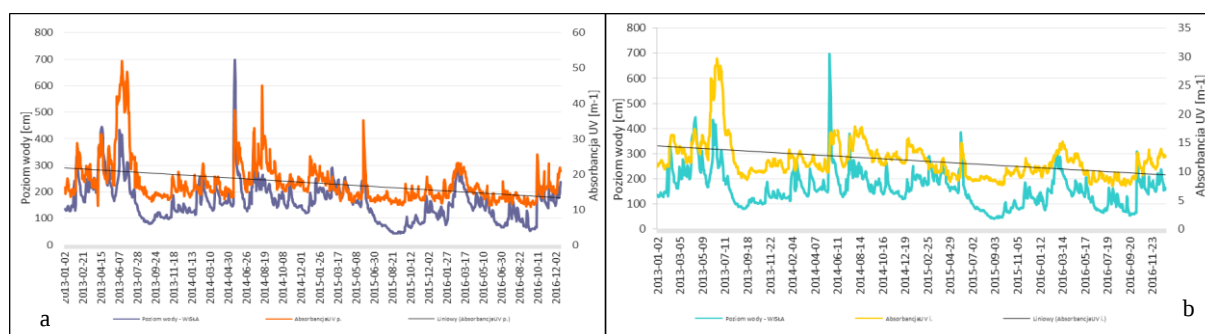


Rysunek 15 a,b. RWO w wodzie powierzchniowej (a) i infiltracyjnej (b) na tle poziomu Wisły.

Linia trendu RWO (rysunek 15) zarówno w wodzie powierzchniowej jak i infiltracyjnej jest malejąca, co pozwala na stwierdzenie poprawy jakości wody ujmowanej w okresie 2013÷2016.

5.1.2. Absorbancja UV w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej

Kolejnym parametrem charakteryzującym materię organiczną w wodzie jest absorbancja UV. W analizowanym okresie stwierdzono wyraźne zmiany zawartości materii organicznej mierzonej jako absorbancja UV w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej, wraz ze zmianą poziomu wody w rzece (rysunek 16).



Rysunek 16. Zmiany Absorbancji UV wody powierzchniowej (a) i infiltracyjnej (b) na tle poziomu wody w rzece

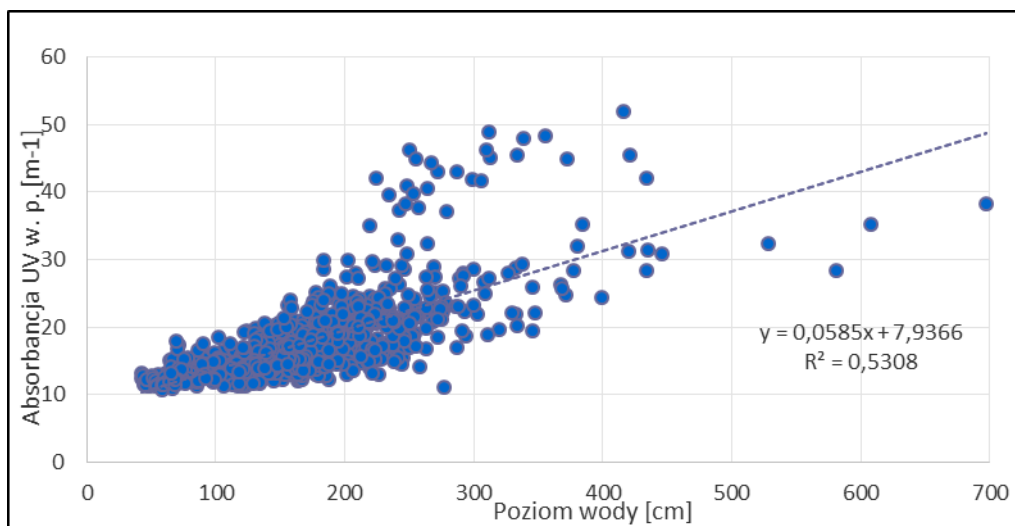
Na wykresach, podobnie jak w przypadku RWO zaznaczone zostały długookresowe linie trendu, które również wskazują na poprawę jakości wody powierzchniowej w zakresie zawartości materii organicznej w wodzie. Trend malejący potwierdzają również wartości średnich rocznych, co przedstawia tabela poniżej.

Tabela 9. Wartości średnie roczne absorbancji UV wody powierzchniowej i infiltracyjnej

Lata	Absorbancja w.p. wartości średnie [m-1]	Absorbancja w.i. wartości średnie [m-1]	Procent redukcji
2013	20,8	13,9	33%
2014	19,1	12,8	33%
2015	15,0	10,3	31%
2016	15,4	10,6	31%

Lata 2015 i 2016 charakteryzują się lepszą jakością wody w zakresie zawartości materii organicznej zawierającej w swoim składzie pierścienie aromatyczne, w porównaniu do roku 2013 i 2014, jednak średnia redukcja absorbancji UV w procesie infiltracji jest nieco niższa. Jest to najprawdopodobniej związane z niższymi opadami atmosferycznymi i w efekcie niższym poziomem materii organicznej w rzece.

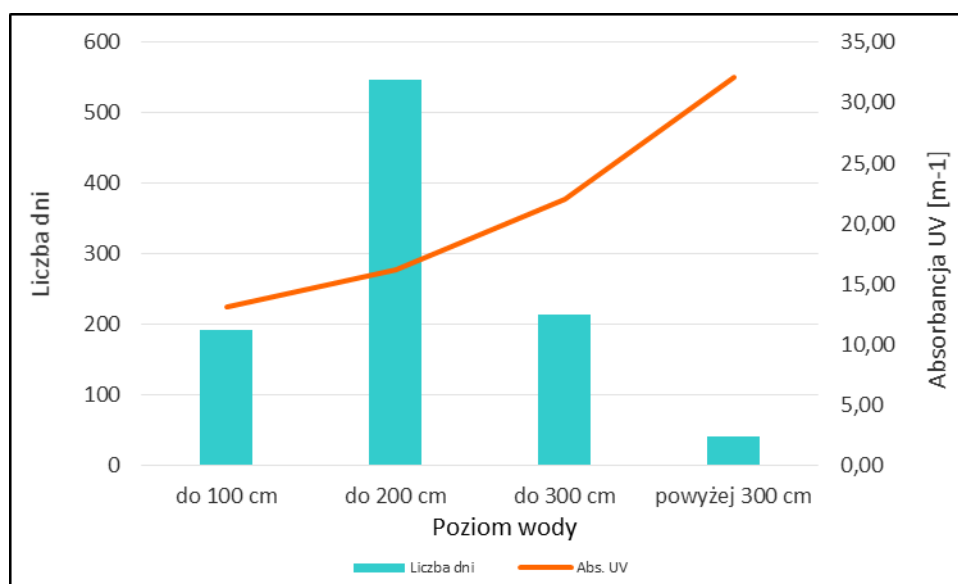
Wzrost absorbancji UV w czasie przechodzenia fal wezbraniowych jest powodowany spływem powierzchniowym, związanym z intensywnymi opadami deszczu. Takie same zależności stwierdzili autorzy [111,112] badając wodę z rzeki White (USA).



Rysunek 17. Zależność absorbancji UV w wodzie powierzchniowej od poziomu wody

Zależność absorbancji UV w wodzie powierzchniowej od poziomu wody w rzece, (rysunek 17) wyrażona współczynnikiem determinacji (R^2) wynosi 0,53. Świadczy to o tym, że w 53% wartość absorbancji UV jest zależna od poziomu wody w rzece. Podobny trend został stwierdzony dla wody infiltracyjnej. Ponadto wyraz wolny w równaniu wskazuje, że w procesie infiltracji usuwana jest absorbancja UV powyżej 7 jednostek.

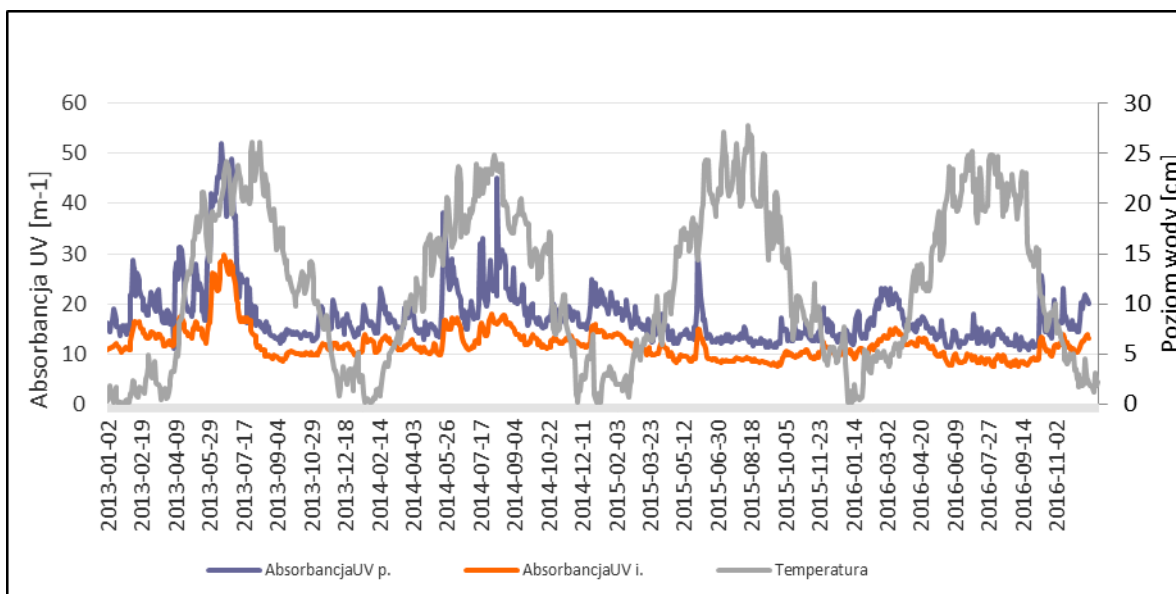
Absorbancja UV w wodzie powierzchniowej, w analizowanym okresie zawsze była powyżej 10 m^{-1} , a poziom wody w rzece w latach 2013-2014 najdłużej utrzymywał się poniżej 200 cm. Przy poziomie wody do 200 cm absorbancja UV osiąga średnio $16,2 \text{ m}^{-1}$. Wzrost poziomu wody – fale wezbraniowe powodują znaczący wzrost materii organicznej zawierającej substancje humusowe i związki aromatyczne, do wartości średnich przy poziomie wody do 300 cm 22 m^{-1} i przy poziomie powyżej 300 cm $32,1 \text{ m}^{-1}$, co zostało przedstawione na wykresie poniżej (rysunek 18).



Rysunek 18. Zmiany absorbancji UV przy różnych poziomach wody w rzece

Zmiana poziomu wody pomiędzy 100, a 200 cm skutkuje wzrostem absorbancji UV o średnio o 3 jednostki, a pomiędzy 200, a 300 cm średnio o 6 jednostek. Jednak należy zwrócić uwagę, że pomiędzy ostatnim przedziałem następuje wzrost absorbancji UV o 10 jednostek, dlatego w SUW Filtry należy zwracać szczególną uwagę na optymalizację procesu pod kątem usuwania materii organicznej, podczas wezbrań powyżej 200 cm. Stwierdzono, że zawartość materii organicznej mierzonej jako absorbancja UV w wodzie powierzchniowej w latach 2013÷2016, była zmienna w szerokim zakresie od 52 m⁻¹ w czerwcu 2013 roku, do 10,7 m⁻¹ we wrześniu 2016 roku. W wodzie infiltracyjnej w tym samym okresie absorbancja UV była na poziomie odpowiednio 29,7 m⁻¹ w czerwcu 2013 oraz 7,5 m⁻¹ we wrześniu 2016 roku.

Efektywność procesu infiltracji, w latach poddanych analizie (2013÷2016) liczona jako procentowa redukcja wartości wskaźnika w procesie, utrzymuje się na średnim poziomie 30,1%. Dodatkowo, na wykresie poniżej przedstawione została zawartość materii organicznej mierzonej jako absorbancja UV w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej na tle temperatury.



Rysunek 19. Porównanie poziomu absorbancji UV w wodzie powierzchniowej (p) i infiltracyjnej (i) na tle temperatury wody

Stwierdzono, że zmiany poziomu absorbancji UV nie zależą wprost od temperatury wody. Absorbancja UV wynika z obecności w wodzie substancji humusowych, w tym kwasów huminowych, fulwowych oraz innych związków organicznych zawierających w swoich cząsteczkach pierścienie aromatyczne. Substancje humusowe są mieszaniną różnorodnych, względnie niskocząsteczkowych składników mających zdolność agregacji tworząc koloidy [113]. Absorbancji UV (przy długości fali $\lambda=254$ nm) nie wykazują m.in. związki organiczne o niskich ciężarach cząsteczkowych oraz związki wielkocząsteczkowe, nie posiadające w swoim składzie pierścieni aromatycznych [114].

Dodatkowo przeanalizowano wskaźnik absorbancji właściwej (SUVA - Specific UV Absorbance). Absorbancja właściwa jest liczona jako stosunek wielkości absorbancji UV na 1 mg RWO, który jest wyrażony w m^2/gC . Wskaźnik SUVA wykorzystywany do oceny charakteru materii organicznej zawartej w wodzie. W zależności od wielkości współczynnika SUVA zostały określone właściwości materii organicznej zawartej w wodzie, zostało to przedstawione w tabeli poniżej [115].

Tabela 10. Wykorzystanie wskaźnika SUVA do analizy materii organicznej, na podstawie [115]

SUVA _{A254} m ² /gC	Właściwości substancji organicznych
≥4	Wysoka zawartość hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO
≤3	Przewaga substancji niehumusowych, hydrofilowych oraz o małych ciężarach cząsteczkowych
≤2	–

Porównanie wielkości wskaźnika SUVA w wodzie z Wisły i w wodzie infiltracyjnej wskazuje, że o ile w wodzie powierzchniowej mogą okresowo dominować związki wielkocząsteczkowe oraz zawierające struktury aromatyczne, to proces infiltracji pozwala skutecznie te substancje usuwać.

Tabela 11. Porównanie wskaźnika SUVA w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Wartość	SUVA w.p.	SUVA w.i.
średnia	3,26	2,86
maksimum	6,92	3,58
minimum	1,91	2,31

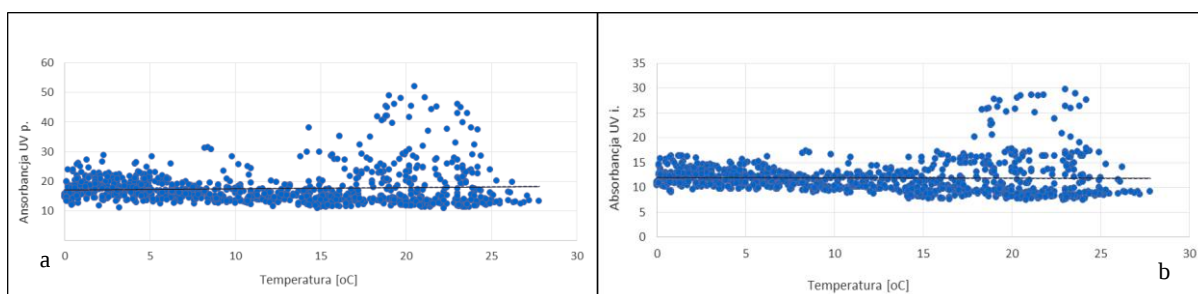
W analizowanym okresie wskaźnik SUVA w wodzie infiltracyjnej w zakresie wartości minimalnych oraz średnich był poniżej 3, co wskazuje na przewagę w wodzie infiltracyjnej substancji hydrofilowych o małych ciężarach cząsteczkowych. To może świadczyć o tym, że woda zawiera znaczne ilości łatwo biodegradowalnej materii organicznej, którą należy usunąć w procesie uzdatniania, żeby zapewnić biologiczną stabilność wody uzdatnionej. W przypadku kiedy związki materii organicznej łatwo ulegające biodegradacji nie zostaną, w dostatecznym stopniu usunięte w procesie uzdatniania, ta woda w sieci dystrybucyjnej będzie podatna na wtórny rozwój mikroorganizmów.

Wskaźnik SUVA wyliczony dla wody powierzchniowej z Wisły w wartościach średnich przekracza 3 jednostki, a maksymalnie, w analizowanym okresie osiągnął wartość 6,92.

Można wnioskować, że w wodzie powierzchniowej, większy udział w naturalnej materii organicznej mają substancje hydrofobowe.

Wyższa procentowa redukcja absorbancji UV w porównaniu z RWO potwierdza skuteczne usuwanie w złożu infiltracyjnym części związków organicznych zawierających w swoim składzie pierścienie aromatyczne, jednak należy mieć na uwadze, że w wyniku procesów biologicznych zachodzących z złożu infiltracyjnym, związki te są przekształcane do form o niższych ciężarach cząsteczkowych, co może zwiększać pulę związków łatwo biodegradowalnych.

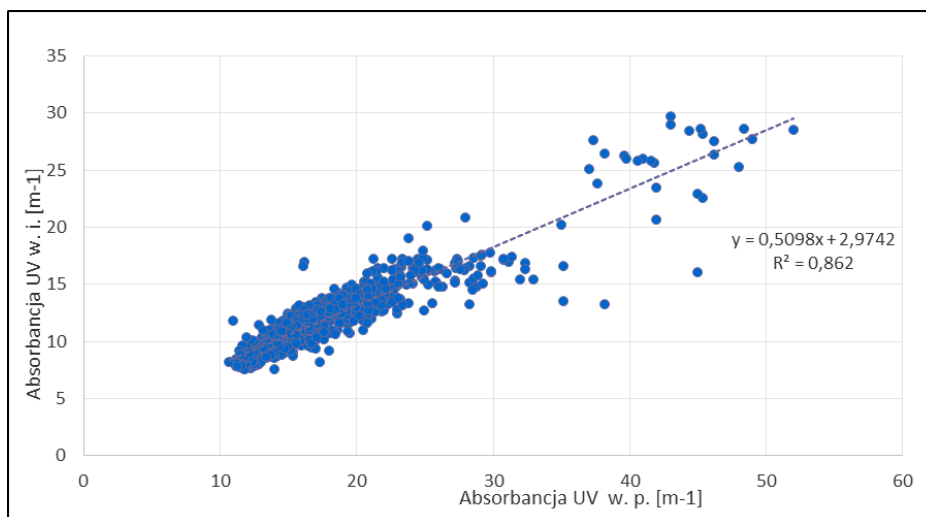
Po przeanalizowaniu korelacji pomiędzy temperaturą i absorbancją UV, nie stwierdzono zależności pomiędzy tymi parametrami.



Rysunek 20 a, b. Zależność absorbancji UV wody powierzchniowej i infiltracyjnej od temperatury wody

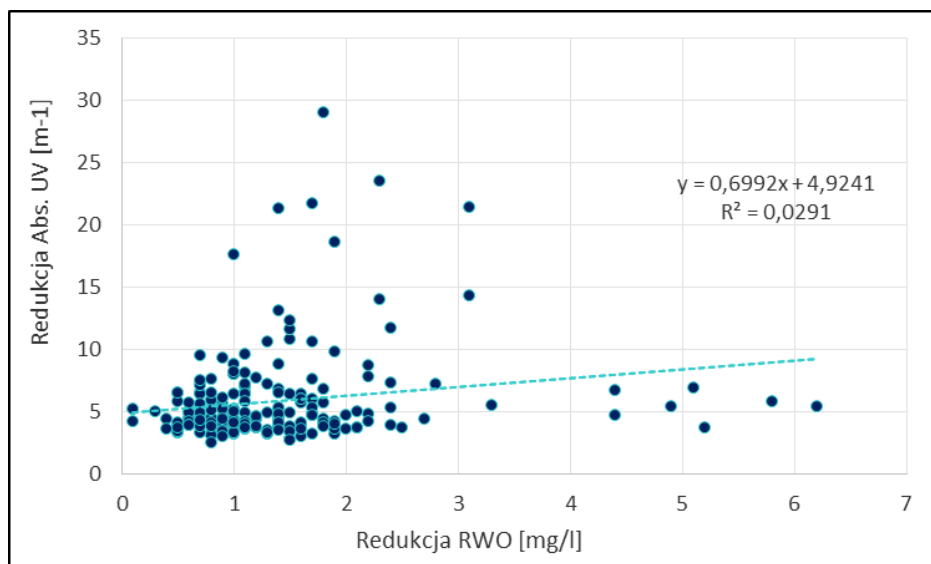
Niezależnie od temperatury wody absorbancja UV w wodzie powierzchniowej oraz infiltracyjnej utrzymywała się na podobnym poziomie, co w obydwu przypadkach potwierdza linia trendu. To może sugerować, że rodzaj substancji organicznych o charakterze aromatycznym w wodzie z Wisły nie jest w dużej mierze zależny od temperatury. Podobnie jak w przypadku RWO, temperatura nie jest jedynym parametrem limitującym. Zachodzące w czasie infiltracji zmiany są wynikiem działania kilku czynników jednocześnie.

Istnieje silna korelacja pomiędzy absorbancją UV w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej, współczynnik korelacji jest równy 0,86 co zostało przedstawione na wykresie (rysunek 21).



Rysunek 21. Zależność absorbancji UV w. i. od absorbancji UV w. p.

Wzrost zawartości w wodzie powierzchniowej związków organicznych oznaczanych jako absorbancja UV skutkuje wyższym stężeniem tych związków w wodzie infiltracyjnej. Zmienność tego wskaźnika w analizowanym okresie, w wodzie z rzeki ma zakres od 52 jednostek do 10,7, a w wodzie ujmowanej infiltracyjnej od 27,9 jednostek do 7,5. W latach 2013÷2016 maksymalna redukcja absorbancji UV w procesie infiltracji osiągnęła 65%. Najwyższy stopień redukcji odnotowywany jest każdego roku w okresie letnim, wtedy redukcja absorbancji jest na poziomie ok. 50% co jest związane z większą aktywnością mikroorganizmów w złożu infiltracyjnym w czasie wyższych temperatur. Współczynnik kierunkowy to potwierdza, prawie 50% absorbancji jest skutecznie usuwana w procesie infiltracji zakresie wartości powyżej ok 3 m^{-1} . Nachylenie prostej dla korelacji absorbancji UV w wodzie infiltracyjnej i powierzchniowej wynosi 0,51, a nachylenie dla RWO w wodzie infiltracyjnej i powierzchniowej wynosi 0,65. Na tej podstawie można wnioskować, że obecne w wodzie powierzchniowej związki organiczne zawierające pierścienie aromatyczne mają mniejszy udział w puli związków organicznych oznaczanych jako RWO. Potwierdza to również kolejny wykres zależności usuniętej absorbancji UV od usuniętego RWO.



Rysunek 22. Zależność usuniętej absorbancji UV od usuniętego RWO

Na wykresie widać, że korelacja redukcji absorbancji i redukcji RWO jest słaba. Taka zależność pokazuje, że proces infiltracji jest trudnym do zdefiniowania i zmiennym w czasie. Stwierdzono, że naturalna materia organiczna w Wiśle jest bardzo zmienna. Okresowo redukcja RWO na poziomie 1-2 mg/l odpowiada redukcji 5 jednostek absorbancji UV, ale też taki sam poziom redukcji RWO może odpowiadać 15 do 20 jednostek absorbancji UV. Zmiany poziomu wody w Wiśle powodowane intensywnymi opadami skutkują znaczącym wzrostem stężenia RWO, absorbancji UV, a także mętności. Związane jest to ze spływem powierzchniowym, który niesie ze sobą znaczny ładunek materii organicznej. Taką zależność potwierdzają także autorzy prac [111,112].

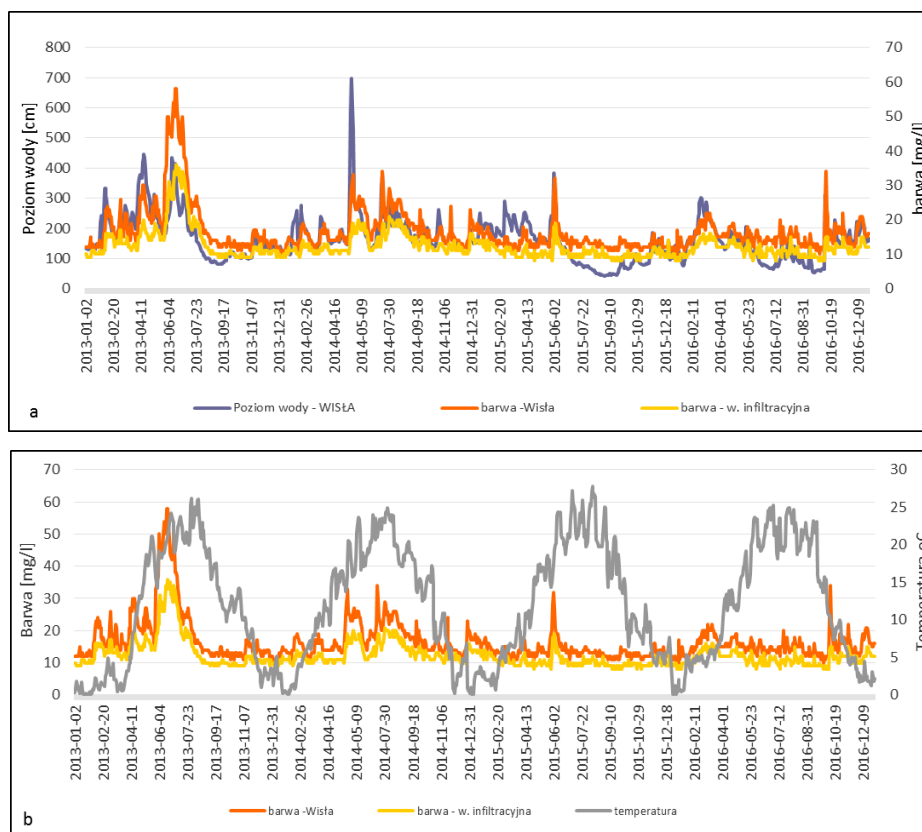
5.1.3. Barwa w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej

Analiza wyników kolejnego parametru określającego pośrednio rodzaj materii organicznej zawartej w wodzie – barwy, wykazuje zmiany na przestrzeni analizowanych lat. Barwa wody związana jest również z obecnością w wodzie żelaza, manganu oraz substancji humusowych, w przypadku rzeki Wisły można sądzić, że dominują kwasy fulwowe, które są koloru żółtobrazowego lub jasnożółtego. Okresowo, szczególnie w czasie intensywnych opadów wzrasta również zawartość żelaza w wodzie powierzchniowej, co również przekłada się na barwę wody. Zmienność barwy w analizowanym okresie została przedstawiona w tabeli poniżej.

Tabela 12. Wartości średnie roczne barwy wody w Wiśle i wody infiltracyjnej w okresie 2013÷2016

Lata	Barwa w.p. wartości średnie [mg/l]	Barwa w.i. wartości średnie [mg/l]	Procent redukcji
2013	20,0	14,5	28%
2014	17,3	13,1	24%
2015	13,8	10,5	24%
2016	15,2	11,3	26%

Parametr ten w analizowanym okresie charakteryzował się znaczną zmiennością. Zmiany barwy, podobnie jak wcześniej opisanych parametrów charakteryzujących materię organiczną, są widoczne w okresach intensywnych opadów atmosferycznych powodujących zmiany poziomu wody w rzece, szczególnie kiedy temperatura wody jest wysoka.



Rysunek 23 a, b. Zmienność barwy na tle poziomu wody (a) i na tle temperatury (b) w latach 2013÷2016

Szczególnie zwraca uwagę, maksymalna wartość barwy 58 mg/l w 2013 roku, w kolejnych latach, 2014÷2016 wartości maksymalne były na poziomie ok 30 mg/l. Dodatkowo w latach 2015 i 2016, kiedy zanotowano znacznie mniejszy poziom opadów atmosferycznych, stężenie

związków organicznych oznaczanych jako barwa było niższe niż w latach 2013 i 2014. W tych latach temperatura wody w okresach letnich (czerwiec – sierpień) była na średnim poziomie 22°C, jednak barwa wody utrzymywała się na wyrównanym poziomie i nie przekroczyła średnio 15 mg/l. W latach 2013 i 2014 w okresie letnim barwa była oznaczana na poziomie powyżej 20 mg/l (tabela 13).

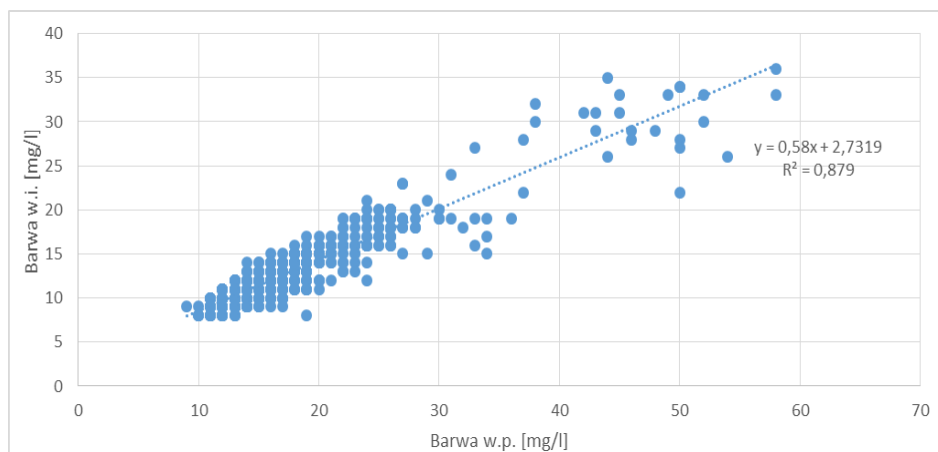
Tabela 13. Wartości średnie temperatury, barwy wody powierzchniowej (w.p.) oraz infiltracyjnej (w.i.) w okresach czerwiec - sierpień

Rok	2013	2014	2015	2016
Temperatura [°C]	21,5	21,1	22,3	21,9
Barwa w.p. [mg/l]	30,1	22,0	14,6	14,5
Barwa w.i. [mg/l]	21,0	16,3	10,9	10,5

Zwraca uwagę to, że w 2014 roku, kiedy zarejestrowano najwyższy poziom wody w rzece, barwa wody była niższa niż w roku 2013 (tabela 13). Może to być związane z tym, że w 2013 roku odnotowano w pierwszym półroczu trzy fale wezbraniowe, które skutkowały wyższym ładunkiem zanieczyszczeń, niż fala powodziowa w 2014 roku.

Podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanych parametrów, efektywność procesu liczona jako procentowa redukcja analizowanego wskaźnika w procesie infiltracji średnio wynosi 24%.

Wyraźnie widoczna jest zależność pomiędzy barwą w wodzie infiltracyjnej i powierzchniowej. W tym przypadku współczynnik korelacji wynosi $r=0,937$.



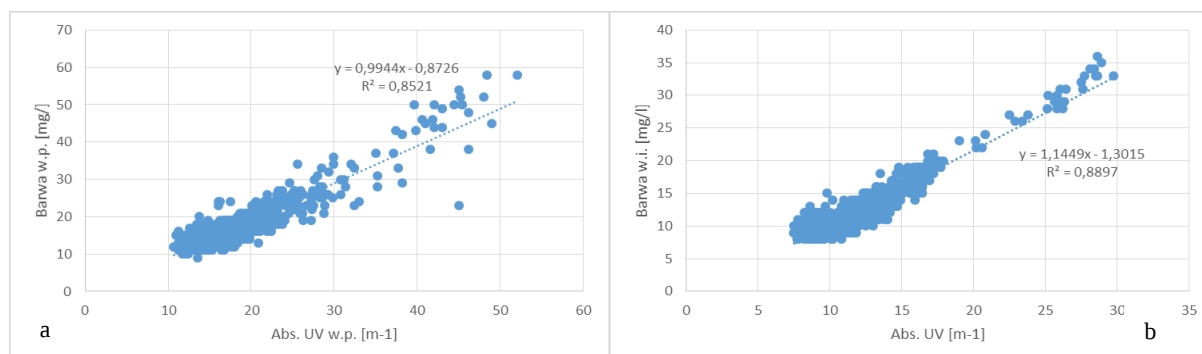
Rysunek 24. Zależność barwy w wodzie infiltracyjnej od barwy w wodzie powierzchniowej

Barwa wody w czasie infiltracji jest redukowana w ponad 40% powyżej wartości 2,7 mg/l. Wzrost barwy w wodzie infiltracyjnej wraz ze wzrostem barwy wody powierzchniowej jest efektem zmiennej skuteczności procesu infiltracji. W okresach wzrostu poziomu wody kiedy wzrasta prędkość przepływu wody skuteczność procesu infiltracji jest niższa, w związku z wymywaniem złoża filtracyjnego. Ponadto w tych okresach notowane jest znacznie wyższe stężenia żelaza i manganu w wodzie, co również wpływa na wartość barwy wody powierzchniowej. Jednak efektywność usuwania żelaza i manganu w procesie infiltracji wskazuje, że barwa wody infiltracyjnej jest związana z zawartością substancji organicznych wykazujących absorpcję światła VIS.

Tabela 14. Wartości średnie roczne Fe i Mn w wodzie powierzchniowej (w.p.) oraz w wodzie infiltracyjnej (w.i.)

Rok	Fe w.p.	Fe w.i.	Mn w.p.	Mn w.i.
	[mg/l]			
2013	1,09	0,34	0,21	0,11
2014	1,18	0,31	0,21	0,08
2015	0,89	0,27	0,22	0,11
2016	0,97	0,26	0,24	0,11

Potwierdzeniem tego, że barwa wody infiltracyjnej jest praktycznie w 100% zależna od związków organicznych wykazujących absorbancję jest kolejny wykres.



Rysunek 25 a, b. Zależność barwy i absorbancji UV w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej

Barwa w wodzie powierzchniowej w latach 2013-2016 była bardzo silnie związana z absorbancją UV, co potwierdza nachylenie krzywej bliskie jedności. Tak jak wcześniej wskazano proces infiltracji bardzo skutecznie redukuje z wody związki żelaza i manganu i po infiltracji na barwę wody wpływają jedynie związki organiczne, co potwierdza wykres b (rysunek 25).

Efektywność procesu infiltracji w zakresie usuwania naturalnej materii organicznej oznaczanej jako RWO, absorbancję UV oraz barwę, można ocenić jako bardzo skuteczną z zakresie usuwania substancji humusowych - 24% redukcja barwy i 30% redukcja absorbancji UV. Ponadto, biorąc pod uwagę to, że mętność wody po procesie infiltracji nie przekracza wartości 1 NTU, można wnioskować, że oprócz usuwania części rozpuszczonego węgla organicznego, cała zawieszona materia organiczna jest również skutecznie usuwana w procesie infiltracji.

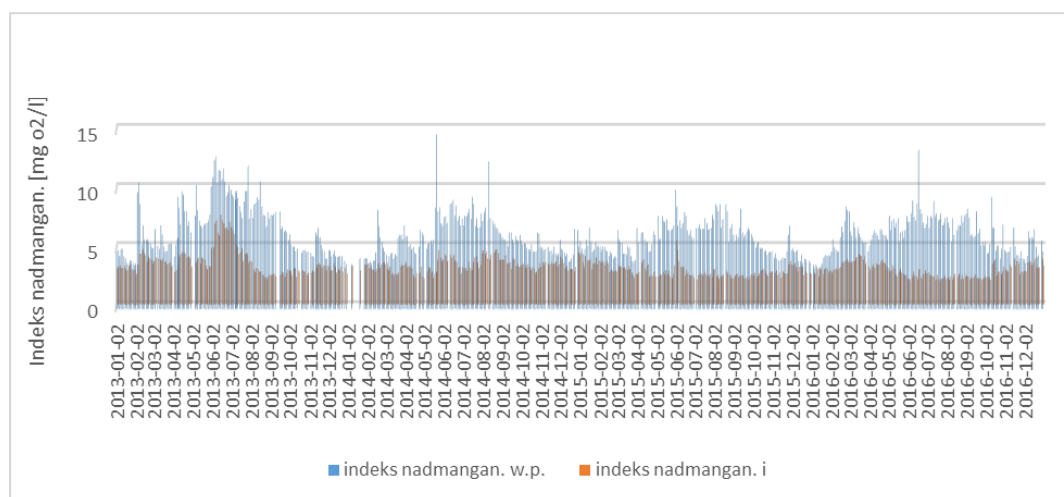
5.1.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej

Zmiany stężenia indeksu w wodzie powierzchniowej wraz ze zmianą poziomu wody w rzece nie są tak wyraźne jak w przypadku RWO, absorbancji UV i barwy. Ponadto indeks nadmanganianowy jest parametrem, przy pomocy którego tylko pośrednio można wnioskować o ilości materii organicznej podatnej na utlenianie chemiczne. Należy mieć na uwadze, że na wartość indeksu nadmanganianowego wpływają oprócz węgla organicznego związki azotu amonowego, zawyżając ten wskaźnik. Wartość indeksu mogą również zawyżać nieorganiczne związki chemiczne o charakterze redukcyjnym, tj. żelazo i mangan.

Wartości średnie żelaza w wodzie powierzchniowej są na poziomie ok 1,mg/l, a manganu ok. 0,23 mg/l, ale w procesie infiltracji następuje znaczna redukcja tych parametrów. Dlatego można przypuszczać, że po infiltracji wskaźnik ten reprezentuje jedynie łatwo utlenianą materię organiczną i na potrzeby niniejszej pracy będzie analizowany pod kątem efektywności jednostkowych procesów w SUW Filtry, w zakresie redukcji materii łatwo ulegającej utlenianiu.

Stwierdzono, że ze wszystkich wskaźników zawartości materii organicznej efektywność procesu infiltracji liczona jako procentowa redukcja związków organicznych łatwo ulegających utlenianiu oznaczanych jako indeks nadmanganianowy jest najwyższa średnia 47%.

To sugeruje, że NOM zawarta w wodzie wiślanej jest podatna na utlenianie chemiczne, a procesy biochemiczne w czasie 30 godzinnej infiltracji skutecznie redukują tę część materii organicznej. Na wykresie poniżej przedstawione zostały zmiany poziomu indeksu nadmanganianowego w analizowanym okresie w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej.



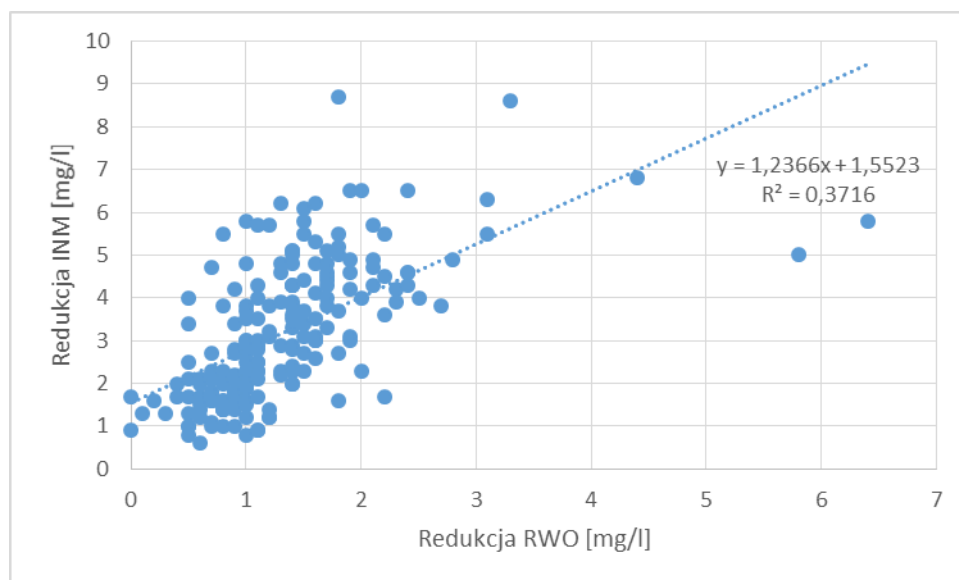
Rysunek 26. Zmiany indeksu nadmanganianowego w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Na wykresie widoczne są w wodzie powierzchniowej sezonowe fluktuacje zawartości związków organicznych oznaczanych jako indeks nadmanganianowy – wyraźny wzrost w okresach letnich. Jednocześnie w tym czasie, podczas procesów biochemicznych zachodzących w złożu infiltracyjnym redukowana jest największa ilość materii podatnej na biodegradację. W roku 2013 średnia roczna redukcja indeksu nadmanganianowego była na poziomie 49%, a w 2014 roku średni procent redukcji tego parametru nie przekroczył 46%, w kolejnych latach przekraczał 50%.

Tabela 15. Wartości średnie roczne indeksu nadmanganianowego wody powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Lata	Indeks nadmang. w.p. [mg O ₂ /l]	Indeks nadmang. w.i. [mg O ₂ /l]	Procent redukcji
2013	7,0	3,6	49%
2014	6,1	3,3	46%
2015	5,9	2,8	52%
2016	6,3	2,8	55%

Wyraźnie widoczna jest wyższa redukcja indeksu nadmanganianowego w latach 2015 i 2016, procentowa średnia redukcja w roku 2015 wyniosła 52%, a w 2016 wyniosła 55%. Kolejny wskaźnik zawartości materii organicznej w wodzie, który w latach 2015 i 2016 miał w procesie infiltracji wyższą redukcję, to może potwierdzać, że mniejsze wahania poziomu wody, spowodowane niższymi opadami atmosferycznymi, mają zasadnicze znaczenia dla jakości ujmowanej wody. Analizowano również korelację pomiędzy usuwaniem indeksu nadmanganianowego oraz RWO i stwierdzono, że jest istotna zależność pomiędzy redukcją indeksu i redukcją RWO, współczynnik korelacji $r=0,609$.



Rysunek 27. Korelacja redukcji indeksu nadmanganianowego i RWO.

Na podstawie wykresu można wnioskować, że część materii redukowanej jako RWO, stanowią stosunkowo łatwo utlenialne związki oznaczane w wodzie jako indeks nadmanganianowy.

Należy mieć na uwadze, że oznaczenie indeksu nadmanganianowego pokazuje ile miligramów tlenu jest zużywane na utlenienie materii organicznej zawartej w jednym litrze badanej wody, jednak wynik pozwala wnioskować o zawartości, w badanej wodzie, materii organicznej łatwo biodegradowalnej. Średnio jeden miligram zredukowanego RWO odpowiada prawie 1,3 miligramom tlenu zredukowanego indeksu nadmanganianowego, na tej podstawie można przypuszczać, że część rozpuszczonej materii organicznej jest łatwo biodegradowalna. Tę zależność przedstawiono na wykresie powyżej.

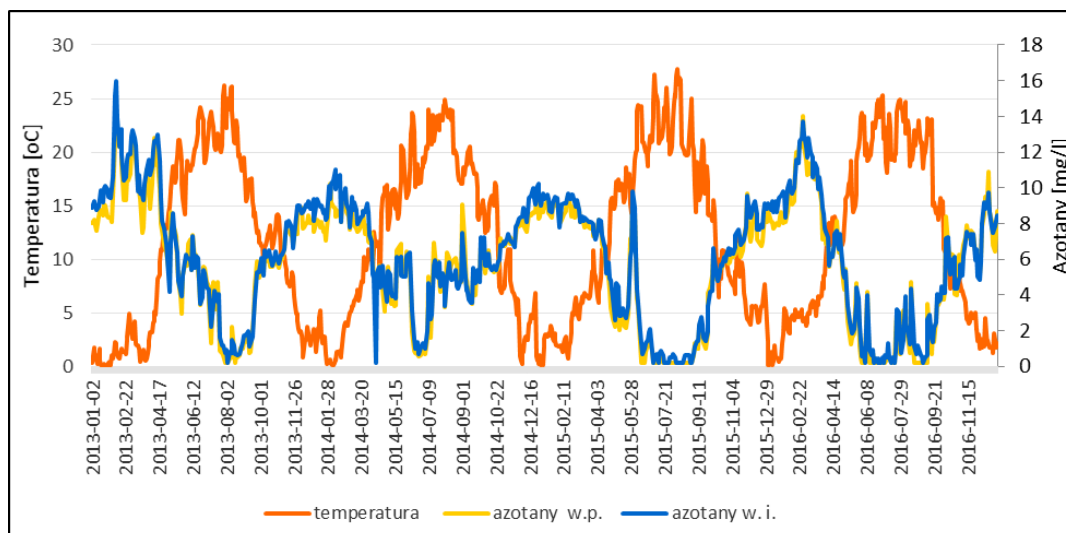
5.1.5. Azotany w wodzie powierzchniowej i w wodzie infiltracyjnej

Jakość wody powierzchniowej podlega zmianom sezonowym, a zmiany temperatury wody wpływają na intensywność rozwoju biomasy w wodzie, co w efekcie powoduje zmiany stężeń związków azotowych. Stężenie azotanów okresie wysokich temperatur jest na poziomie setnych części miligrama na litr, a w okresach niskich temperatur stężenie azotanów przekracza 10 mg/l.

Tabela 16. Wartości średnie azotanów w wodzie powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i.) w latach 2013÷2014

Lata	Średni poziom wody [cm]	Temperatura wartości średnie [oC]	Azotany w.p. [mg/l]	Azotany w.i. [mg/l]
2013	189	11,0	6,51	6,98
2014	189	12,2	6,07	6,32
2015	138	12,4	4,98	5,37
2016	144	12,0	5,24	5,49

Średnie wartości azotanów w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej, podobnie jak parametrów obrazujących zawartość NOM, w latach 2015 i 2016 są niższe niż w 2013 i 2014 roku. Zmienność sezonową stężenia azotanów w powierzchniowej oraz infiltracyjnej została przedstawiona na wykresie.



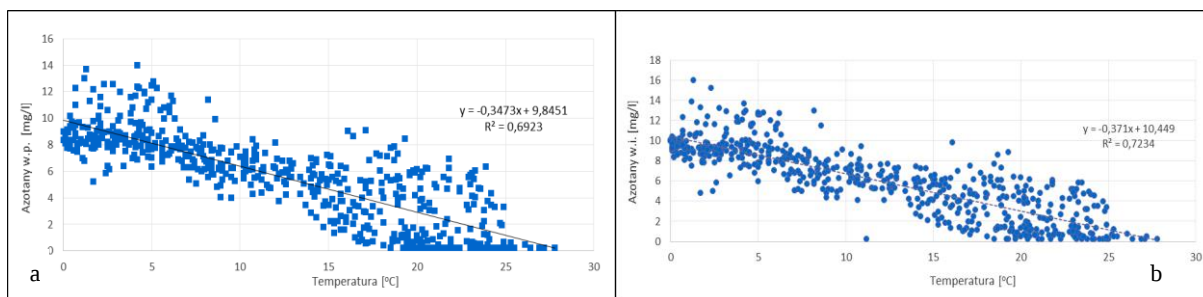
Rysunek 28. Zmienność sezonowa azotanów w wodzie powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i.).

Temperatura wody i zawartość azotanów to parametry, które w bardzo niewielkim stopniu ulegają zmianie w procesie technologicznym jak i w trakcie dystrybucji wody.

Wody ujmowane na potrzeby stacji SUW Filtry jako wody powierzchniowe charakteryzują dużą sezonową zmiennością temperatury od 0 °C do 27,8 °C. Taka zmienność temperatury wody musi mieć implikacje we wszystkich procesach uzdatniania, które zależne są od tego parametru: a więc procesy w których przebiegają reakcje chemiczne czy też procesy, które zależą od gęstości wody. Stężenia azotanów wahają się od 0,22 mg/l aż do 14,0 mg/l w wodzie z Wisły i do 16 mg/l w wodzie infiltracyjnej, przy czym maksima stężeń obserwuje się w okresach zimowych a minima w okresach letnich. Wzrost stężenia azotanów w wodzie infiltracyjnej jest wynikiem procesów nitryfikacji zachodzących z złożu filtracyjnym, co potwierdza, że przebieg procesów czasie infiltracji ma charakter biochemiczny.

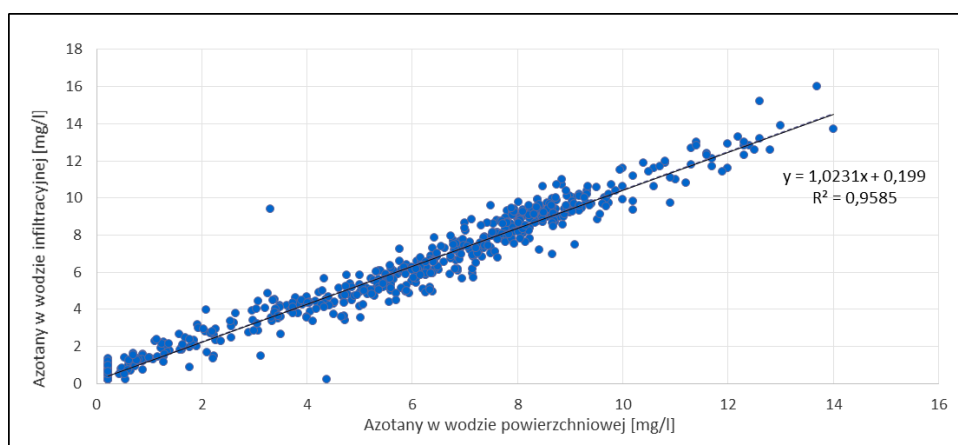
Azotany to jedna z form azotu, która może mieć istotny wpływ na stabilność biologiczną wody – azotany nie są usuwane w żadnym z procesów uzdatniania, a więc azot azotanowy nie może być czynnikiem limitującym wtórny wzrost bakterii w sieci.

Dodatkowo zależność azotanów od temperatury została przedstawiona na wykresach korelacji.



Rysunek 29 a,b. Zależność stężenia azotanów w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej od temperatury.

Zaobserwowano wyraźną zależność stężenia azotanów w wodzie powierzchniowej oraz infiltracyjnej od temperatury wody, w przypadku azotanów w wodzie powierzchniowej $R^2=0,692$, a w przypadku azotanów w wodzie infiltracyjnej $R^2=0,723$. Procesy zachodzące w wodach powierzchniowych w okresie letnim to przede wszystkim intensywny rozwój materii roślinnej (fitoplankton), w wyniku czego spada stężenie azotu azotanowego w wodzie, który jest zużywany w cyklu życiowym organizmów roślinnych. Stwierdzono również bardzo wysoką korelację (rysunek 30) pomiędzy stężeniem azotu azotanowego w wodzie infiltracyjnej i powierzchniowej, co potwierdza, że w procesie infiltracji nie następuje redukcja azotanów. Niewielki wzrost stężania azotanów po procesie infiltracji może raczej świadczyć do zachodzącym z złożu filtracyjnym procesie nitryfikacji.



Rysunek 30. Zależność stężenia azotanów w wodzie infiltracyjnej od azotanów w wodzie powierzchniowej.

Analizowane wyniki badań nie wykazały redukcji stężenia azotanów po procesie infiltracji, zależność liniowa stężenia azotanów w procesie infiltracji w stosunku do stężenia azotanów w wodzie powierzchniowej jest bardzo wyraźna, współczynnik determinacji R^2 wynosi 0,959, to potwierdza, że azotany nie są usuwane w procesie infiltracji. Stężenie azotanów w wodzie

infiltracyjne jest, w większości przypadków wyższe, wskazuje na to wartość współczynnika kierunkowego $a=1,023$. Powyższe potwierdza wcześniejsze przypuszczenia o biologicznej aktywności złoża w zakresie procesu nitryfikacji.

5.2. Usuwanie materii organicznej w procesie koagulacji

Proces koagulacji, jest pierwszym etapem uzdatniania wody infiltracyjnej w SUW Filtry. Jako koagulant stosowany jest siarczan glinu ($Al_2(SO_4)_3$). W okresie badań wykorzystanych na potrzeby niniejszej pracy (lata 2013÷2016), prowadzona była modernizacja wszystkich instalacji dozowania reagentów. Prace prowadzono w okresie od września 2014 do lutego 2015 roku. W związku z powyższym przez ponad miesiąc nie prowadzono procesu koagulacji, a następnie siarczan glinu na okres prawie czterech miesięcy został zastąpiony PAX-em 19 XL (PAX 19 XL roztwór wodny chlorku poliglinu).

Na potrzeby oceny efektywności procesu oraz analizy zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami zostały wzięte pod uwagę zarówno wyniki badań kiedy standardowo stosowany był $Al_2(SO_4)_3$, jak i PAX 19 XL.

Dawki koagulantu wyznacza się teoretycznie najczęściej na podstawie barwy, utlenialności w przypadku wysokiego poziomu zawartości NOM w wodzie, lub mętności wody przed procesem koagulacji. W tym celu można zastosować wzory:

$$D = \frac{1}{A} \ln \frac{C_p}{C_k} \quad (1)$$

C_p – stężenie początkowe usuwanej domieszki;

C_k – stężenie końcowe;

A – stała empiryczna dla siarczanu glinu $A=0,35$ (dla barwy lub utlenialności) i $A=0,60$ (dla mętności).

$$D = (6 \div 8) \sqrt{B} \quad (2)$$

B – barwa wody przed koagulacją.

Można też teoretyczną dawką wyznaczyć na podstawie absorbancji UV, ze wzoru:

$$D = 1,23Abs\ UV_{254}\ (m^{-1}) \quad (3)$$

Niemieckie wytyczne dotyczące praktycznego doboru dawki koagulantów i prowadzenia procesu koagulacji [116] podają następujące zakresy dawek koagulantów glinowych i żelazowych:

- 1,0–5,0 mg Al/l lub 2,0 – 10,0 mg Fe/l dla koagulacji z sedymentacją lub flotacją;
- 0,3–1,0 mg Al/mg RWO lub 0,5 – 2,0 mg Fe/mg RWO przy koagulacji wody zawierającej substancje humusowe ze słabo kwaśnym odczynem.

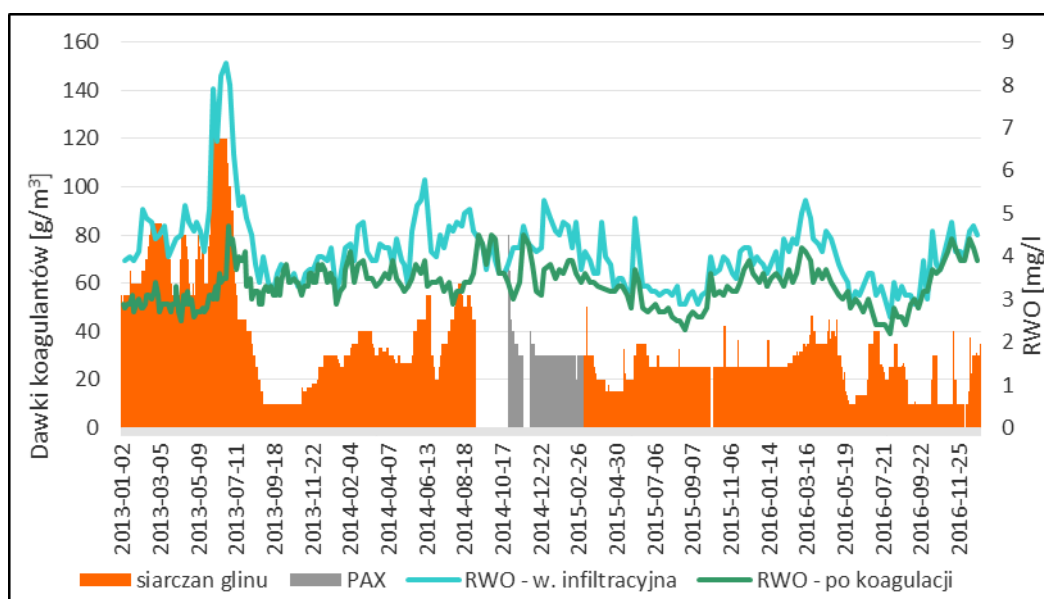
W celu potwierdzenia wyliczonej teoretycznie dawki i ustalenia optymalnej wykonywane są technologiczne testy koagulacyjne, uwzględniające teoretyczną dawkę oraz zakres poniżej i powyżej teoretycznej dawki reagentów. Uzyskane w warunkach laboratoryjnych najlepsze efekty w zakresie redukcji barwy lub mętności są podstawą do ustalenia dawki w skali technicznej.

Jednak osiągnięcie jak najlepszych efektów koagulacji przy użyciu koagulantów glinowych powinno być poprzedzone dogłębными badaniami materii organicznej zawartej w wodzie, poddawanej procesowi koagulacji np. za pomocą wysokosprawnej chromatografii wykluczania. Analiza rozkładu mas cząsteczkowy (HPSEC) wykazała, że koagulacja przy użyciu koagulantów glinowych selektywnie usuwa związki absorbujące promieniowanie UV o wyższej masie cząsteczkowej, podczas gdy w wodzie po koagulacji pozostają związki o niższych masach cząsteczkowych 500-700 Da [117].

Efektywność procesu koagulacji zależy również od pH, dla siarczanu glinu najbardziej optymalne pH procesu jest w zakresie 5,5 do 6,5. Jednak wydaje się, że efektywność procesu w dużej mierze zależy od doboru dawki i sterowania procesem [2,3,118].

5.2.1. RWO w wodzie infiltracyjnej i w wodzie po koagulacji.

Zmiany stężenia RWO po procesie koagulacji w stosunku do zawartości RWO w wodzie infiltracyjnej są widoczne, a procentowa redukcja RWO w procesie koagulacji, w okresie poddanym ocenie wyniosła średnio 18 %. Stopień redukcji jest bezpośrednio zależny od dawki koagulantu.



Rysunek 31. RWO wody infiltracyjnej i po koagulacji oraz dawki koagulantu w latach 2013÷2016

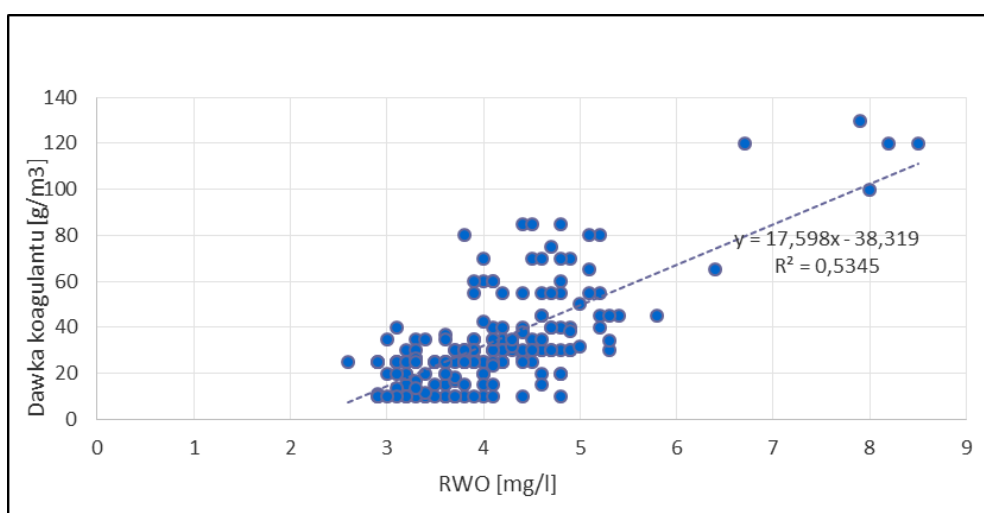
W 2013 roku zarejestrowano znaczący wzrost ładunku naturalnej materii organicznej oznaczanej jako RWO, w rzece Wiśle, którego konsekwencją były bardzo wysokie dawki siarczana glinu. Maksymalne stężenie RWO w wodzie infiltracyjnej oznaczono na poziomie 8,5 mg/l i utrzymywało się powyżej 8 mg/l przez ponad dwa tygodnie. W tym czasie proces koagulacji prowadzony był z maksymalnymi dawkami $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 120÷140 g/m³ (11g Al). Jednocześnie efektywność procesu była najwyższa w całym analizowanym okresie, przekraczała 50%, co stanowi praktycznie maksymalną efektywność procesu koagulacji w zakresie usuwania RWO.

Należy mieć na uwadze, że w celu optymalizacji kosztów eksploatacji układu technologicznego z następującymi po sobie jednostkami procesami koagulacji oraz utleniania i filtracji na złożu GWA, nie dąży się do uzyskania maksymalnych efektów procesu koagulacji. Biorąc pod uwagę niemieckie wytyczne dotyczące doboru dawki koagulantu przy RWO na poziomie 8 mg/l dawka siarczana glinu powinna wynosić 8 mg Al/mg RWO, co w przeliczeniu na techniczny koagulant wynosi ok 90 g/m³ [116].

Tak wysokie dawki, jakie były stosowane w 2013 roku pociągają za sobą różne implikacje, dlatego nie są to optymalne warunki prowadzenia procesu technologicznego. Stosowanie bardzo wysokich dawek koagulantu powoduje konieczność skrócenia cykli filtracyjnych filtrów piaskowych, a tym samym wzrost zużycia wody na potrzeby płukania filtrów.

Ponadto przy tak wysokich dawkach koagulantu istnieje ryzyko przekroczenia dopuszczalnych wartości glinu w wodzie uzdatnionej. Na takie konsekwencje zwrócono uwagę w pracy [119]. Stwierdzono, że pojawienie się znacznej liczby cząstek w filtracji, mimo uzyskania pożądanej jakości wody oczyszczonej, skutkowało okresowymi przekroczeniami zawartości glinu. Istotne jest to, że metody spektrofotometryczne nie wykazują podwyższonego stężenia tego pierwiastka, ponieważ metoda ta nie wykazuje glinu, gdy występuje w kompleksach. Powyższe świadczyć mogło o tym, że glin występował w kompleksach ze związkami organicznymi [119]. Dlatego też w celu optymalizacji procesu uzdatniania wody w SUW Filtry po modernizacji instalacji dozowania reagentów stosowano znacznie niższe dawki siarczanu glinu.

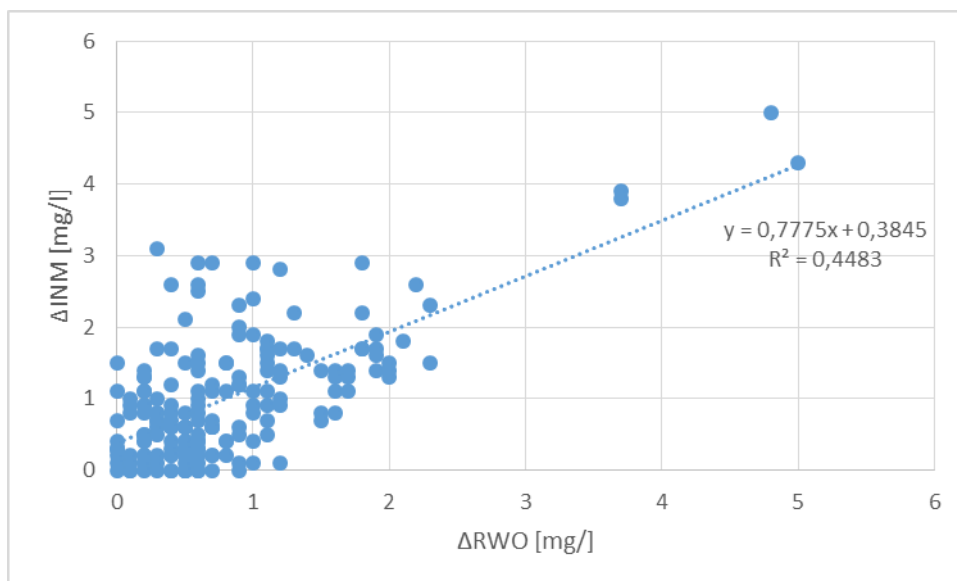
W analizowanym okresie (2013÷2016) dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ stosowano zmienne i zależne od jakości wody. Na wykresie (rysunek 32) przedstawiono korelację pomiędzy dawką siarczanu glinu, a stężeniem RWO w wodzie przed procesem koagulacji. Współczynnik korelacji jest równy $r=0,711$, co oznacza silną zależność, potwierdza to również wartość współczynnika determinacji R^2 .



Rysunek 32. Zależność dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od RWO

Średnia wartość RWO w wodzie przed koagulacją w analizowanym okresie wynosiła 4,11 mg/l, a średnia dawka koagulantu 34 g/m^3 technicznego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,1 g Al).

Stwierdzono również wysoką korelację dodatnią $r=0,669$ (współczynnik determinacji $R^2=0,448$) wartością usuniętego indeksu nadmanganianowego i wartością usuniętego RWO (rysunek 33).



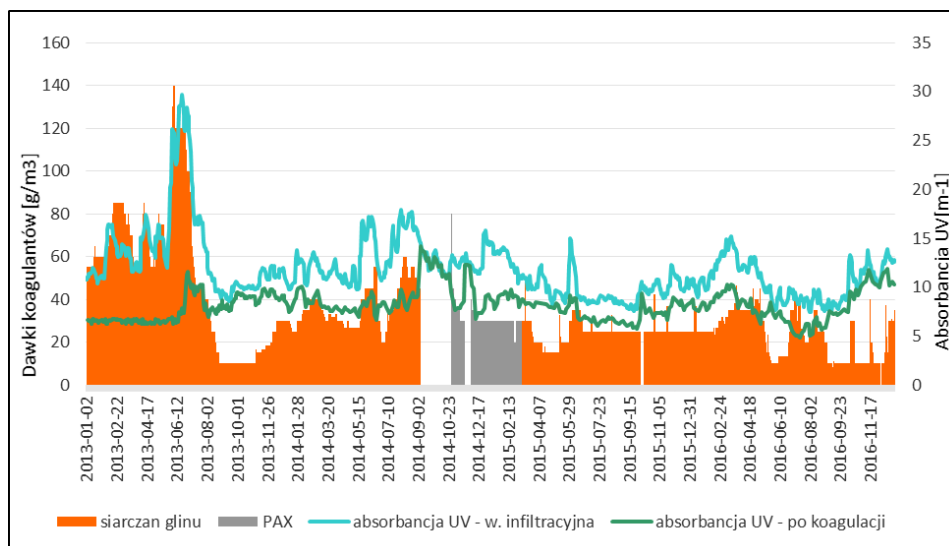
Rysunek 33. Zależność usuwania indeksu nadmanganianowego od usuwania RWO

Na 1 miligram usuniętego, w procesie koagulacji RWO przypada materia organiczna ulegająca utlenianiu, której odpowiada 0,82 miligrama tlenu.. Średnia redukcja RWO w procesie koagulacji wynosiła 18 % co spełnia oczekiwaną efektywność (*rozdział 4.1.1.14.1.1.1.*).

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody poddawanej procesowi koagulacji przy użyciu m.in. koagulantów glinowych rośnie wraz ze wzrostem dawki. Taką zależność potwierdzają również wyniki badań przeprowadzonych przez Świdorską i in. [70,120].

5.2.2. Absorbancja UV w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.

Porównanie wielkości absorbancji UV w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji również potwierdza skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków organicznych.

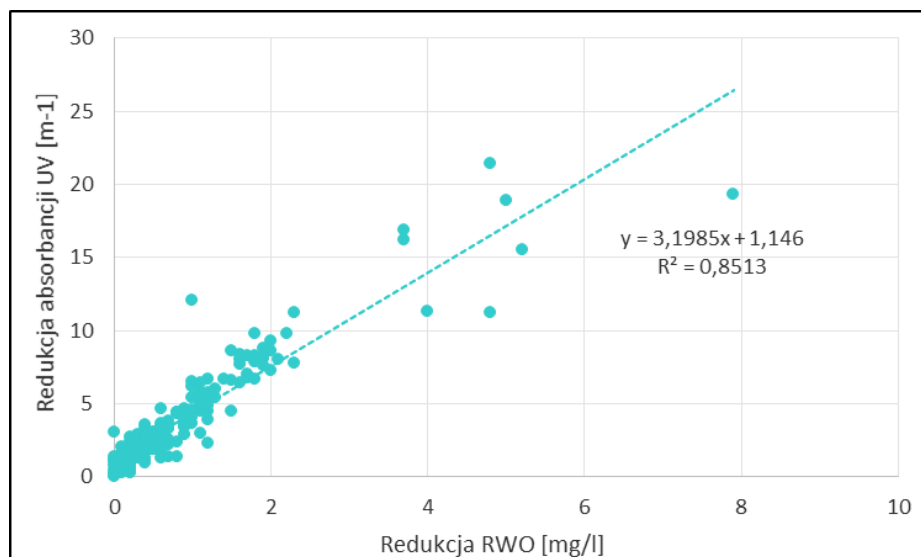


Rysunek 34. Absorbancja UV wody infiltracyjnej i po koagulacji oraz dawki koagulantu w latach 2013÷2016

Absorbancja UV wody przed procesem koagulacji w analizowanym okresie miała średnią wartość $11,9 \text{ m}^{-1}$, natomiast wartość maksymalna osiągnęła $29,7 \text{ m}^{-1}$ w okresie długotrwałych opadów, skutkujących spływem powierzchniowych o znacznym ładunku materii organicznej (rok 2013).

Na podstawie wielkości absorbancji UV wody przed procesem koagulacji wyliczono teoretyczną dawkę koagulantu. Należy stwierdzić, że przy maksymalnych wartościach na poziomie ok. 30 jednostek absorbancji UV, dawka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nie powinna przekraczać 40 g/m^3 . Jednak rzeczywista dawka w skali technicznej była ponad trzy razy wyższa. Można przypuszczać, że na tak wysokie dawki miały wpływ inne parametry jakości wody np. odczyn pH. Nie bez znaczenia był również stan techniczny instalacji dozowania reagentów.

Analiza wielkości usuwanej materii organicznej oznaczanej jako absorbancja UV w procesie koagulacji wskazuje na bardzo silną zależność z ilością usuwanego RWO.



Rysunek 35. Zależność obniżenia absorpcji UV od obniżenia RWO

W analizowanym okresie (2013÷2016) średnia efektywność obniżenia absorpcji UV wynosiła 33 %. Na wykresie (rysunek 35) wyraźnie jest widoczne, że usuwanie absorpcji UV jest bardzo silnie związane z usuwaniem RWO w procesie koagulacji, współczynnik korelacji wynosi $r=0,922$. W procesie koagulacji średnio na 1 mg usuniętego RWO usuwane jest średnio 3,2 m⁻¹ absorpcji UV.

Przed procesem koagulacji na 1 mg RWO materii organicznej przypada ok. 3 jednostek absorpcji UV, za którą odpowiedzialne są substancje humusowe oraz związki aromatyczne. Redukcja związków powodujących absorpcję UV w procesie koagulacji zmienia ten stosunek, w 1 mg RWO po koagulacji, materia organiczna wykazująca absorpcję UV wynosi średnio 2,40 m⁻¹. Zmienił się również wskaźnik SUVA w wodzie po koagulacji (tabela 17) który nawet w wartościach maksymalnych jest niższy od średniej wartości przed koagulacją i wynosi 2,7. Oznacza to, że zgodnie z oczekiwaniami w procesie koagulacji z wody skutecznie usuwane są związki hydrofobowe wielkocząsteczkowe, a po procesie pozostają głównie związki organiczne hydrofilowe o niższych ciężarach cząsteczkowych [115].

Tabela 17. Porównanie wskaźnika SUVA w wodzie i infiltracyjnej i po koagulacji

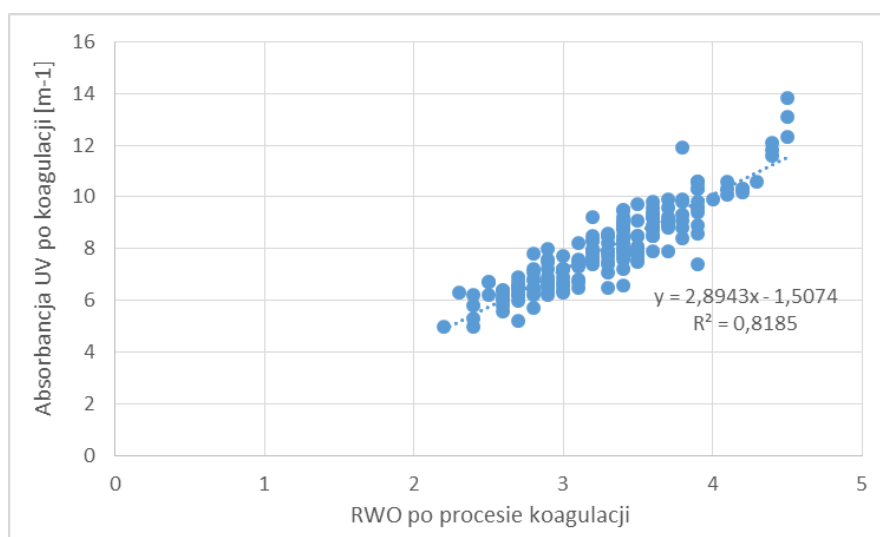
Wartość	SUVA	
	w. infiltracyjna	w. po koagulacji
średnia	2,86	2,41
maksimum	3,58	2,70
minimum	2,31	2,18

Należy stwierdzić, że proces koagulacji ma kluczowe znaczenie w usuwaniu związków organicznych zawierających pierścienie aromatyczne oraz substancji humusowych. Potwierdza to również procentowa redukcja (liczona jako różnica pomiędzy wartością parametru przed i po procesie) związków organicznych mierzonych jako absorbancja UV, barwa, indeks nadmanganianowy oraz RWO.

Tabela 18. Średnia efektywność procesu koagulacji w zakresie usuwania materii organicznej w latach 2013÷2016

Paramert	Koagulacja			
	przed	po	redukcja	procent redukcji
Abs. UV [m^{-1}]	12,47	7,88	4,58	33%
INM.[$\text{mg O}_2/\text{l}$]	3,24	2,25	0,99	27%
Barwa [mg Pt/l]	12,37	6,67	5,71	43%
RWO [mg C/l]	4,09	3,28	0,81	18%

Najwyższą redukcję w procesie koagulacji uzyskano w analizowanym okresie dla absorbancji UV oraz barwy. Nieco niższa była redukcja indeksu nadmanganianowego. Redukcja rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) który obrazuje całą materię organiczną zawartą w wodzie wyniosła 18%.



Rysunek 36. Zależność absorbancji UV po procesie koagulacji od RWO

Na wykresie powyżej widać, że po procesie koagulacja zawartość związków organicznych wykazujących absorbancję UV jest nadal wysoka, na co wskazuje równanie krzywej. Ponadto wzrost wartości RWO w wodzie po koagulacji skutkuje wzrostem poziomu absorbancji UV.

To oznacza, że obniżenie efektywności procesu koagulacji skutkuje wyższym obciążeniem dalszych etapów uzdatniania materiały trudno biodegradowalną. W dalszej części pracy, w celu porównania efektywności procesów jednostkowych, zostanie porównana zależność absorbancji UV od RWO po każdym etapie uzdatniania.

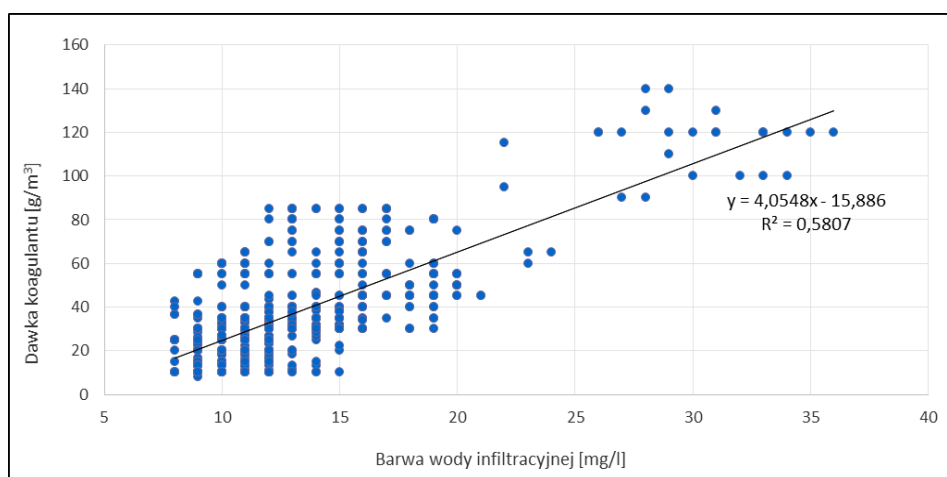
Należy zwrócić uwagę, że w 2013 roku w okresie intensywnych opadów, skutkujących wzrostem poziomu wody w rzece, odnotowano znaczący wzrost zawartości materii organicznej oznaczany jako absorbancja UV. Przez ponad miesiąc wartość tego wskaźnika była na średnim poziomie 25 m-1, w normalnych warunkach absorbancja wody infiltracyjnej jest na poziomie ok. 10 m-1. Tak znaczne pogorszenie jakości wody ujmowanej skutkowało zwiększeniem dawek koagulantu o czym wspomniano wyżej.

5.2.3. Barwa w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.

W analizowanym okresie (lata 2013÷2016) barwa wody infiltracyjnej poddawanej koagulacji wynosiła średnio 12 mg/l, maksymalnie 36 mg/l, a minimalnie 8 mg/l.

Zakładając, efektywność procesu na poziomie 50% i podstawiając te wartości do wzoru przedstawionego wcześniej (*rozdział 5.2.*) otrzymujemy teoretyczne dawki równe:

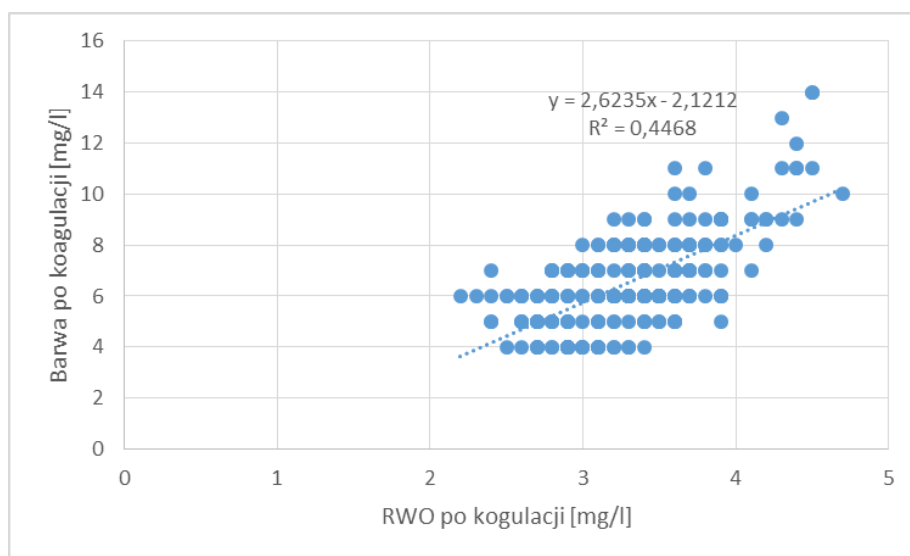
- Dla wartości średniej barwy – dawka ok 30 g/m³;
- Dla wartości maksymalnej barwy – dawka ok 50 g/m³;
- Dla wartości minimalnej barwy – dawka ok 20 g/m³.



Rysunek 37. Zależność dawki koagulantu od barwy wody

Średnia wartość barwy wody przed procesem koagulacji w latach 2013÷2016 wynosiła 12 mg/l i teoretyczna dawka koagulantu dla takiej barwy wynosi ok. 30 g/m³. Potwierdza to wykres korelacji (rysunek 37) na którym większość punktów skupiona jest w zakresie dawek 20-40 g/m³. Współczynnik korelacji barwy wody przed procesem i dawki reagentu jest równy $r=0,762$, co świadczy o bardzo wysokiej zależności, potwierdzone to jest również wartością współczynnika determinacji $R^2=0,580$.

Analiza zależności wielkości barwy po procesie koagulacji od RWO wskazuje również na silną zależność, współczynnik korelacji $r=0,668$.

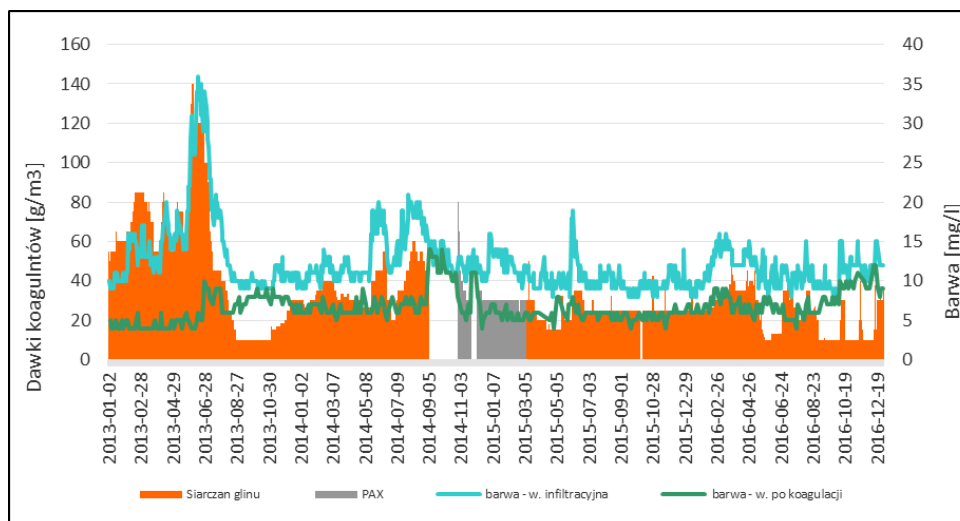


Rysunek 38. Zależność barwy od RWO po koagulacji.

Średnio barwa po procesie koagulacji jest na poziomie 6,5 mg/l i jej wartość liczbową jest dwukrotnie wyższą niż średnia wartość liczbową RWO po koagulacji. Stosunek liczbowej wartości barwy do liczbowej wartości RWO w wodzie infiltracyjnej (3:1) oraz w wodzie po koagulacji (2:1) świadczy o tym, że proces koagulacji skutecznie usuwa związki organiczne m.in. substancje humusowe odpowiedzialne za barwę wody. Należy jednak zwrócić uwagę na duży zakres zmienności rozpuszczonej materii organicznej przy takim samym poziomie barwy. To wskazuje, że materia organiczna w wodzie ujmowanej jest bardzo zróżnicowana.

Od 2015 roku, po modernizacji instalacji dozowania reagentów, do końca analizowanego okresu badań dawki $Al_2(SO_4)_3$ były na poziomie ok. 30 g/m³.

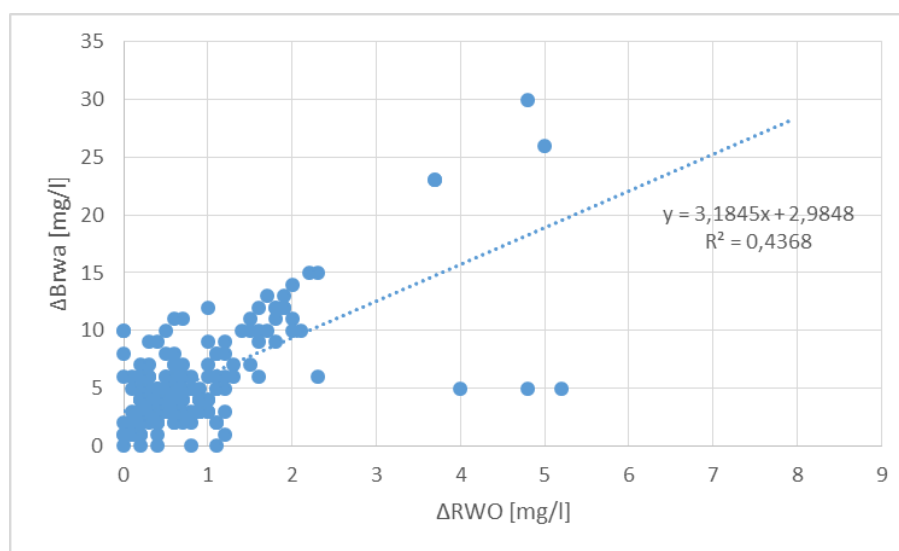
Jakość wody infiltracyjnej oraz po procesie koagulacji w zakresie barwy, w latach 2013÷2016, była zmienna. W procesie koagulacji barwa usuwana była na średnim poziomie 5,7 mg/l, a efektywność procesu utrzymywała się na średnim poziomie ok. 40%.



Rysunek 39. Redukcja barwy wody w procesie koagulacji

Stwierdzono, wyraźny wzrost efektywności usuwania barwy ze wzrostem dawki koagulantu (rysunek 39). Jednak w analizowanym okresie wartość barwy, niezależnie od dawki reagentu, po procesie koagulacji nie była niższa niż 4 mg/l. To może potwierdzać spostrzeżenia [116] dotyczące przedawkowania koagulantu.

Zależność efektywności usuwania barwy od efektywności usuwania RWO (rysunek 40) pokazuje kolejny wykres. Widać wyraźną korelację pomiędzy tymi parametrami.



Rysunek 40. Zależność barwy usuwanej w procesie koagulacji od usuwanego RWO

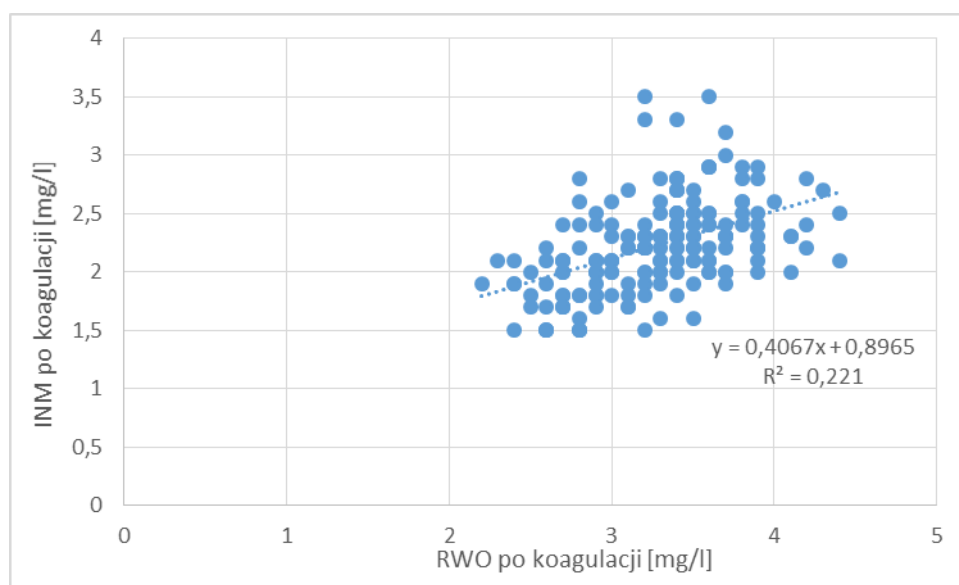
W procesie koagulacji, średnio w analizowanym okresie było usuwane ok. 1 mg/l RWO, a wiązało się z redukcją barwy na poziomie ok. 6 mg/l. Biorąc pod uwagę stosunek barwy do RWO po procesie koagulacji, można przypuszczać, że część barwy usuwana w koagulacji

związana była z żelazem i manganem. Efektywność procesu, podobnie jak w przypadku absorpcji UV, wyrażona procentową redukcją barwy w zależności od dawki reagentu była na wysokim poziomie. Średni procent redukcji w całym analizowanym okresie (2013÷2016) przekraczał 40%.

5.2.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie infiltracyjnej i po procesie koagulacji.

Redukcja materii organicznej oznaczanej jako indeks nadmanganianowy w wodzie po procesie koagulacji w całym analizowanym okresie (2013÷2016) wynosiła ok 44%. Podobnie jak w przypadku redukcji absorpcji i barwy można stwierdzić, że jest to wysoki poziom. W zakresie usuwania indeksu nadmanganianowego w procesie koagulacji stwierdzono, że średnia wartość tego parametru po procesie koagulacji wynosiła 2,2 mg/l. Efektywność procesu w zakresie redukcji utlenialności (jako indeks) wynosi prawie 27%. Jak już wcześniej wskazano redukcja indeksu nadmanganianowego jest dobrze skorelowana z redukcją RWO (rysunek 31).

Stwierdzono, również że procentowa efektywność procesu w zakresie redukcji indeksu nadmanganianowego podobnie jak w przypadku redukcji barwy i absorpcji UV zależy dawki koagulantu.



Rysunek 41. Zależność indeksu nadmanganianowego po procesie koagulacji od RWO

Można przypuszczać, że po procesie koagulacji część RWO to związki podatne na biodegradację (rysunek 41) oznaczane jako indeks nadmanganianowy. Biodegradacja opiera

się na utlenianiu związków organicznych przez mikroorganizmy, a indeks nadmanganianowy jest wskaźnikiem zapotrzebowania na tlen niezbędny do chemicznego utlenienia związków, dlatego może być wykorzystany jako substytut pomiaru podatności materii organicznej na biodegradację. Po procesie koagulacji stężenie związków organicznych mierzonych jako indeks nadmanganianowy jest na średnim poziomie 2,2 mg/l, a średnie stężenie materii organicznej mierzonej jako RWO po procesie wynosi 3,3 mg/l. Podobnie jak dla absorbancji UV w dalszej części pracy zostanie przedstawiona zależność indeksu nadmanganianowego od RWO po każdym etapie uzdatniania.

Według [39,41] związki łatwo biodegradowalne (BRWO) stanowią ok. 20 % RWO, można przypuszczać, że podobnie jest w przypadku wody uzdatnianej w SUW Filtry.

5.3. Usuwanie materii organicznej w procesie ozon-węgiel

Proces ozonowania pośredniego i filtracji na złożu GWA w SUW Filtry podobnie jak koagulacja jest kluczowym z zakresie usuwania materii organicznej zawierającej pierścienie aromatyczne. Z uwagi na brak możliwości technicznych, próbki wody do badań pobierane są przed procesem ozonowania, a następnie po filtracji na złożu GWA. Z tego też względu dyskusja wyników, dotyczyć będzie zawsze łącznych skutków ozonowania i filtracji przez GWA. Dawki ozonu ustalane są na podstawie zapotrzebowania na utleniacz w oparciu o zasadę nieprzekraczania 0,1 mg/l wolnego O₃ w wodzie po komorach utleniania. Okresowo czynnikiem ograniczającym dawkę ozonu może być wysoki poziom bromków w wodzie ujmowanej. Złoże GWA ma wysokość 2,6 m, a średni czas kontaktu filtrowanej wody ze złożem wynosi 24 minuty.

Proces ozonowania bardzo mocno wpływa na strukturę materii organicznej, z uwagi na bardzo silne utleniające właściwości ozonu. Dlatego po procesie ozonowania stężenie RWO pozostaje nie zmienione, ale wzrasta ilość związków o niższych ciężarach cząsteczkowych, które są bardziej podatne na biodegradację o czym była mowa wcześniej (*rozdział 2.5.3.*). Utlenione związki organiczne są usuwane w drodze reakcji biochemicznych, w złożu granulowanego węgla aktywnego (GWA). Proces biodegradacji w złożu GWA można odnieść do metodyki oznaczania PWO, opartej na pomiarze przyrostu liczby bakterii wskaźnikowych na 1 mg C octanowego, jednak czas niezbędny do biodegradacji materii, w przypadku oznaczania poziomu PWO to 40-48 godzin. Z uwagi na to, że w proces filtracji na złożu GWA, w SUW

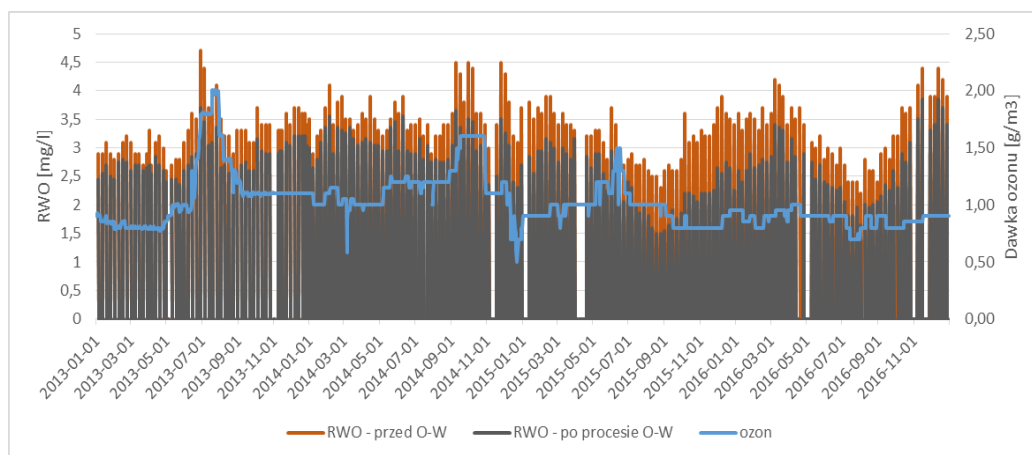
Filtracja trwa 24 minuty, usuwanie związków organicznych może być niewystarczające i po procesie ozon-węgiel ilość materii łatwo przyswajalnej może być nadal zbyt wysoka.

Efektywność procesu została przeanalizowana pod kątem poziomu rozpuszczonego węgla organicznego po tym etapie uzdatniania oraz udziału związków łatwo biodegradowalnych w RWO.

5.3.1. RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel

Zmiany stężenia RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel są widoczne, jednak nie można mówić o korelacji pomiędzy dawką ozonu, a stężeniem RWO w wodzie po procesie, ponieważ po utlenianiu ozonem woda jest filtrowana przez biologicznie aktywne filtry ze złożem GWA. Ozon ma za zadanie utlenić materię organiczną do biodegradacji w złożu węgla aktywnego.

W analizowanym okresie (2013÷2016) średnia zawartość materii organicznej mierzona jako RWO, w wodzie dopływającej do układu ozon-węgiel wynosiła 3,3 mg/l, a średnia dawka ozonu wahała się ok. 1mg/l. Należy mieć na uwadze, że proces utleniania nie usuwa materii organicznej, tylko zmienia jej strukturę, a dopiero na złożu GWA następuje usuwanie materii organicznej, co zostało przedstawione na wykresie (rysunek 42).



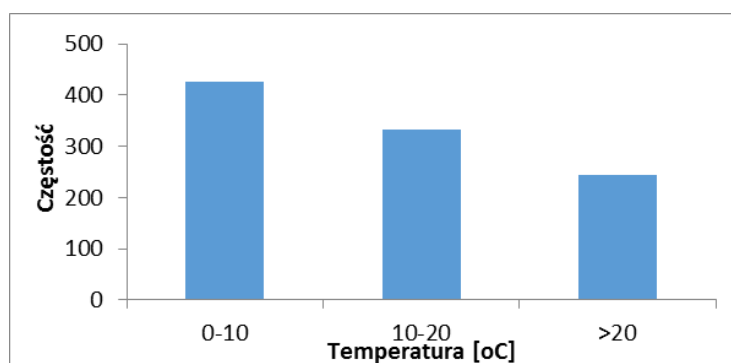
Rysunek 42. Zmiany RWO w wodzie przed i po procesie „ozon-węgiel” na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

W okresie (2013÷2016) średnia efektywność redukcji zawartości materii organicznej mierzonej jako RWO wynosiła średnio 17%, ale w okresach wysokich temperatur, powyżej 20°C efektywność procesu przekraczała 30%.

Przedstawiona w pracy [39] analiza wyników dla różnych stacji uzdatniania wykazała, że 12-minutowy średni kontaktu wody ze złożem biologicznie aktywnym (w analizie uwzględniono nie tylko złoża GWA) pozwala na średnie usunięcie 14% dopływającego ogólnego węgla organicznego. Jednocześnie stwierdzono, że wyższą efektywność uzyskuje się dla wód ozonowanych przed filtracją - 16% (średnia), w porównaniu wodą poddaną filtracji bez ozonowania - 11% średnio.

Procesy biochemiczne, w bardzo dużym stopniu zależą od temperatury i to limituje efektywność usuwania materii organicznej. Różna efektywność usuwania związków organicznych w zależności od przedziałów temperaturowych została przedstawiona w [39].

Na potrzeby oceny efektywności pracy SUW Filtry została dokonana podobna analiza częstotliwości występowania różnych temperatur w latach 2013÷2016.



Rysunek 43. Histogramy liczby wyników temperatury w poszczególnych przedziałach temperaturowych

Stwierdzono, że w latach 2013÷2016 temperatura wody (pomiar wykonywany pięć razy w tygodniu) do 10°C została zarejestrowana 425 razy, a temperatury powyżej 10°C odpowiednio 333 razy do 20°C i 244 razy powyżej 20°C. Temperatura ma kluczowe znaczenie dla procesu filtracji na złożu GWA co również zostało potwierdzone w różnych pracach [37-39,41]. W przypadku SUW Filtry przez większą część analizowanego okresu zarejestrowano temperaturę wody powyżej 10°C, to oznacza, że w złożu węglowym panowały dobre warunki do rozwoju mikroorganizmów. Analizę dotyczącą efektywności usuwania materii organicznej na filtrach biologicznie aktywnych przedstawiono w [39] na podstawie 117 próbek. Wyniki w formie tabelarycznej zamieszczono poniżej.

Tabela 19. Usuwanie OWO w filtrach biologicznych w zależności od temperatury [39]

	TOC Removal (%)											
	All Data				Nonozonated				Ozonated			
Temperature (°C)	all	≤10	10–20	≥20	all	≤10	10–20	≥20	all	≤10	10–20	≥20
Median	12	10	12	17	10	7	10	15	15	11	13	20
Average	14	10	13	18	11	8	11	16	16	12	15	19
Maximum	47	24	47	45	22	14	22	22	47	24	47	45
Minimum	2	2	3	6	2	2	5	10	3	3	3	6
Standard Deviation	7.7	5.7	7.9	7.8	4.8	3.9	4.2	4.5	8.6	5.8	9.3	8.4
Coefficient of Variance	0.6	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4	0.2	0.5	0.5	0.6	0.5
n	117	32	53	33	45	15	21	9	72	16	32	24
Average EBCT (min)	12	15	11	13	14	14	12	19	12	16	10	10
EBCT Range (min)	2–38	4–30	2–38	2–30	4–30	4–30	5–30	7–30	2–38	7–28	2–38	2–30

Efektywności filtracji na złożu GWA w SUW Filtry nie wprost można porównywać z wynikami przedstawionymi w [39] z uwagi na dłuższy czas filtracji (24 minuty) w SUW Filtry.

Tabela 20. Efektywność usuwania RWO w różnych zakresach temperatur

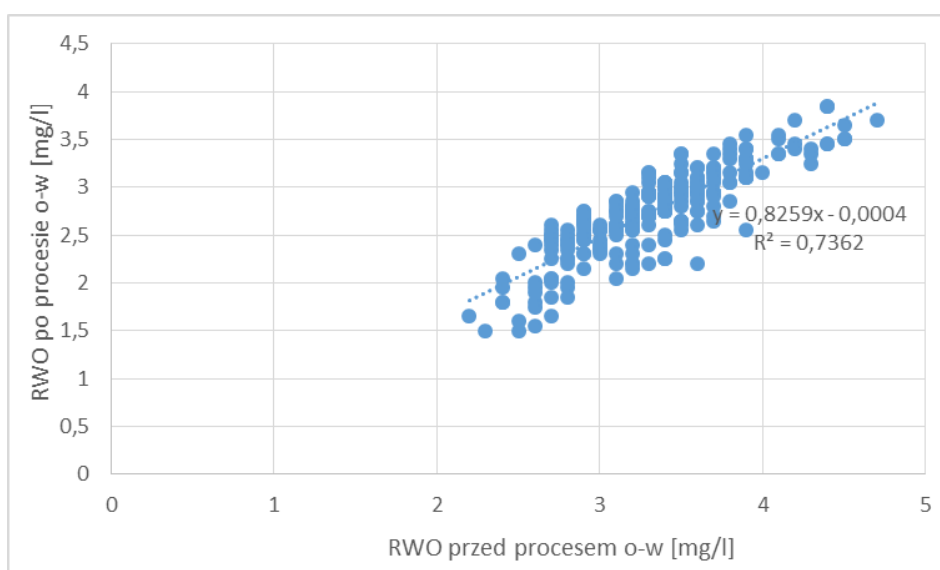
Zakres temperatur	Wartości	RWO przed f.w.	RWO po f.w.	temperatura	% ubytek RWO
(0-10)	średnie	3,49	2,88	3,49	17%
	maksimum	4,5	3,85	9,9	35%
	minimum	2,5	2,2	2,5	4%
(10-20)	średnie	3,35	2,75	15,7	18%
	maksimum	4,5	3,65	20	39%
	minimum	2,6	1,65	10,1	4%
(>20)	średnie	3,02	2,43	22,69	20%
	maksimum	4,3	3,55	27,3	40%
	minimum	2,2	1,5	20,1	5%

Uzyskane redukcje RWO w przedziałach temperatury: do 10°C, pomiędzy 10 i 20°C oraz powyżej 20°C pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury wody efektywność usuwania materii organicznej w procesie biologicznej filtracji na złożu GWA rośnie.

W SUW Filtry zarówno w przedziale temperatur do 10°C i między 10, a 20°C uzyskano lepszą redukcję o 3 do 5% niż przedstawiono w [39]. W temperaturze powyżej 20°C poziom redukcji RWO w SUW Filtry jest porównywalny z wynikami przedstawionymi przez [39]. Należy jednak zwrócić uwagę, na różnicę w czasie kontaktu ze złożem GWA jaki jest zapewniony w SUW Filtry (24 minuty) i przedstawionymi w pracy [39] 16 oraz 10 minut. Ponadto należy zaznaczyć, że w analizowanym okresie granulowany węgiel aktywny został poddany reaktywacji (w latach 2014/2015) i po włączeniu do eksploatacji reaktywowanego węgla we wszystkich komorach filtracyjnych, w okresie pracy sorpcyjnej uzyskano najwyższą efektywność procesu dochodzącą nawet do 40%, porównywalną z innymi wynikami badań. W innej pracy [121] stwierdzono, że filtry z GWA pozwalają na efektywne usuwanie RWO

nawet do 45%. W SUW Filtry maksymalną redukcję RWO – 40%, zarejestrowano w okresie wysokich temperatur. Porównując efektywność procesu uzyskaną w SUW Filtry oraz wyniki przedstawione w pracach [39,121] stwierdzono, że należy przeanalizować możliwości optymalizacji parametrów technicznych prowadzenia procesu, w celu zwiększenia jego efektywności.

Stwierdzono również bardzo silną korelację pomiędzy stężeniem RWO wody dopływającej do układu ozon-węgiel, a RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel. Współczynnik korelacji wynosi $r=0,825$, współczynnik kierunkowy - a potwierdza efektywność procesu na poziomie ok.18%.

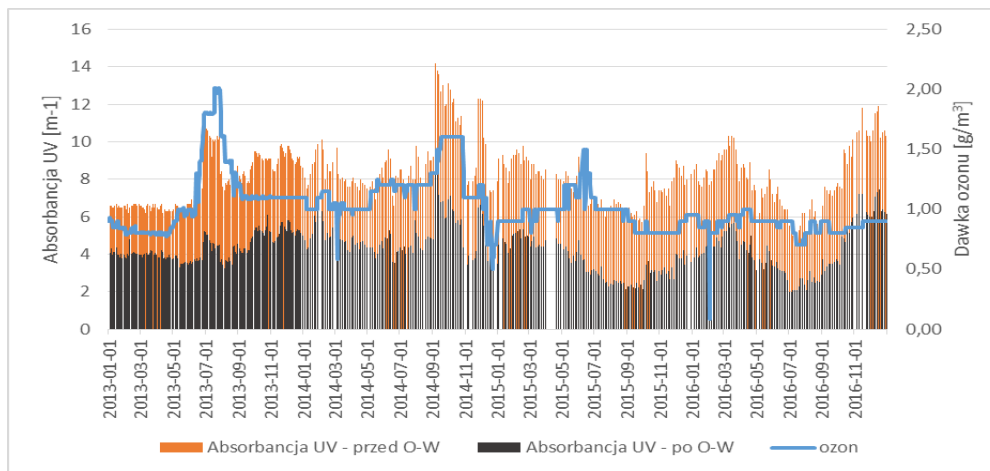


Rysunek 44. Zależność RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel od RWO w wodzie dopływającej

Przedstawiona na wykresie (rysunek 44) zależność wskazuje, że wzrost stężenia materii organicznej oznaczanej jako RWO, w wodzie dopływającej do procesu ozon-węgiel skutkuje wyższym poziomem RWO po procesie, pomimo że efektywność procesu utrzymuje się na średnim poziomie 18%.

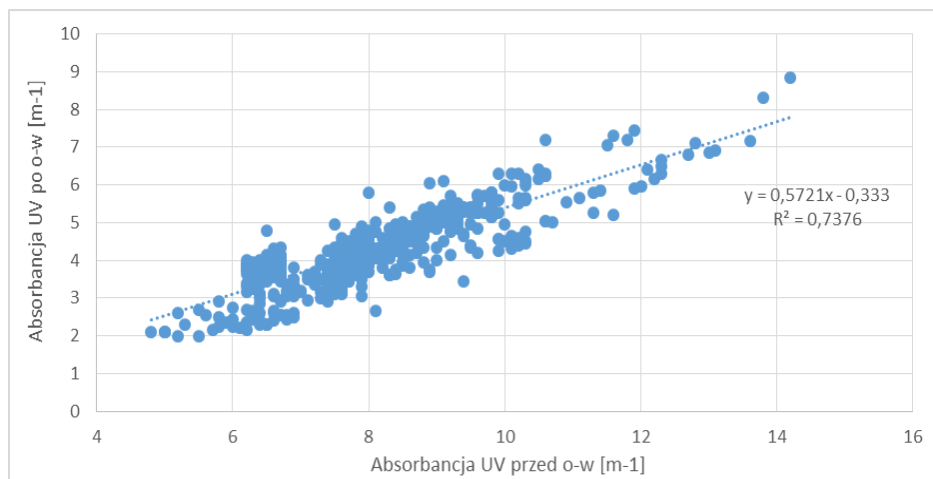
5.3.2. Absorbancja UV w wodzie po procesie ozon-węgiel

Zmiany poziomu absorbancji UV w wodzie po koagulacji i po układzie ozon-węgiel są wyraźnie widoczne.



Rysunek 45. Zmiany absorbancji UV w wodzie przed i po procesie ozon-węgiel na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

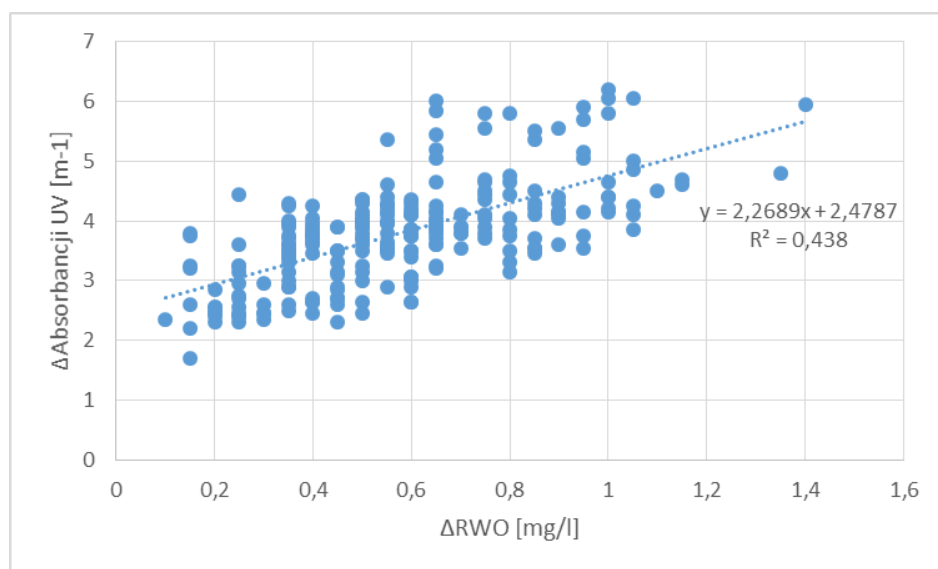
Analogicznie jak w procesie koagulacji, w procesie ozon-węgiel wyraźnie widoczna jest wyższa procentowa redukcja absorbancji UV niż RWO. Średni poziom redukcji tego parametru w analizowanym okresie (2013÷2016) wynosił ok. 45%. Należy zwrócić uwagę, że w okresie po regeneracji węgla rok 2015 efektywność procesu przekroczyła nawet 60%.



Rysunek 46. Zależność absorbancji UV w wodzie po procesie ozon-węgiel od absorbancji UV w wodzie dopływającej

Korelacja pomiędzy zawartością materii organicznej oznaczanej jako absorbancja UV w wodzie dopływającej do układu ozon-węgiel i po układzie, jest bardzo wyraźna.

Uzyskana efektywność procesu była wyrównana w czasie objętym analizą i niezależna od poziomu początkowej absorpcji, co oznacza, że wyższe stężenie początkowe skutkowało wyższą zawartością materii organicznej oznaczanej jako absorpcja UV po procesie. Należy również zwrócić uwagę, że proces ozonowania, który jest pierwszym etapem przed filtracją na złożu GWA efektywnie utlenia związki organiczne wielkocząsteczkowe mierzone przy długości fali $\lambda=254$ nm. Po utlenianiu ozonem wrasta ilość związków o mniejszych ciężarach cząsteczkowych, które są bardziej podatne na biodegradację w procesie filtracji na biologicznie aktywnym złożu GWA.



Rysunek 47. Zależność usuniętej absorpcji UV w wodzie w procesie ozon-węgiel od usuwanego RWO

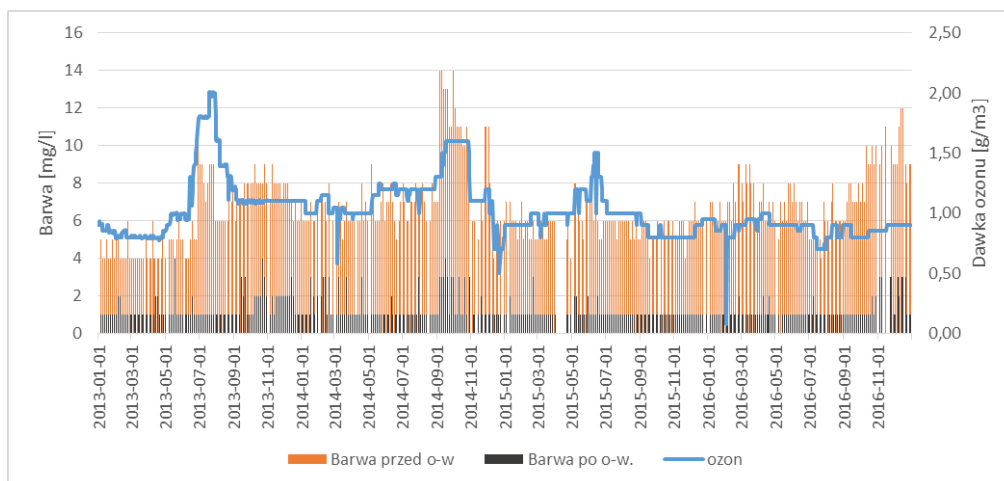
Na wykresie widoczna jest silna korelacja pomiędzy usuniętą absorpcją UV i usuniętym RWO ($r=0,661$), średnio na 1 mg/l usuwanego RWO, usuwane było 2,3 jednostki absorpcji UV – porównanie efektywności poszczególnych etapów uzdatniania w zakresie usuwania absorpcji UV zostanie przedstawione w dalszej części pracy. Należy zwrócić również uwagę, że proces ozon-węgiel wyróżniał się wysoką efektywnością usuwania związków mierzonych jako absorpcja UV powyżej wartości średniej ok. 2,5 jednostek absorpcji UV, czemu sprzyja utlenianie ozonem materii organicznej wielkocząsteczkowej.

Jak już wcześniej wspomniano proces utleniania należy analizować łącznie z filtracją na złożu GWA. Efektywność procesów biochemicznych zachodzących w złożu GWA jest silnie zależna od ilości materii organicznej w wodzie, jej charakteru, dawki utleniacza i od temperatury. Widoczny na wykresie (rysunek 47) różny poziom usuwanej w procesie ozon-węgiel,

absorbancji UV w odniesieniu do RWO może wskazywać na dużą różnorodność związków organicznych w wodzie.

5.3.3. Barwa w wodzie po procesie ozon-węgiel

Wyniki badań barwy przed procesem ozon-węgiel i po procesie pokazują bardzo wyraźną redukcję tego parametru w wodzie poddawanej procesowi ozon-węgiel.



Rysunek 48. Zmiany barwy w wodzie przed i po procesie ozon-węgiel na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

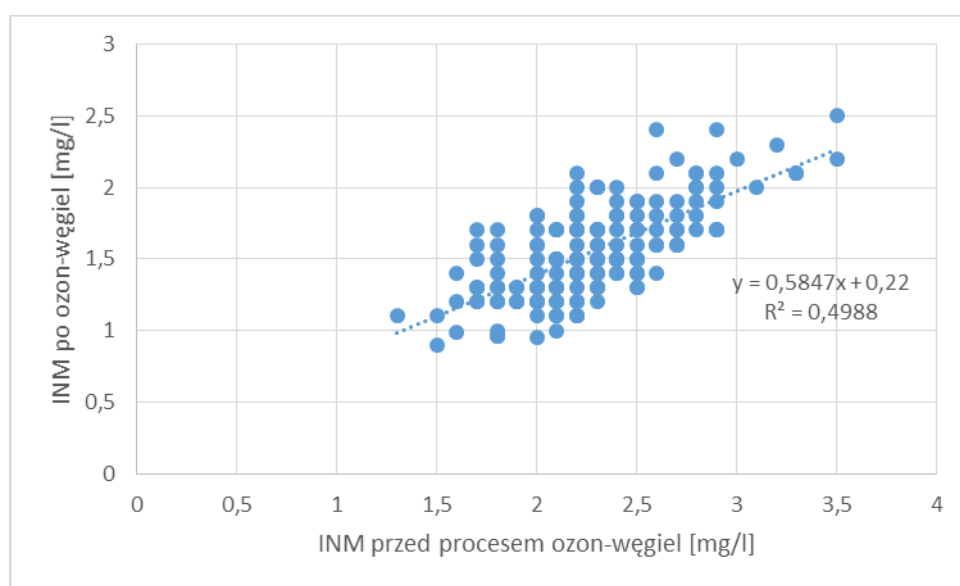
Jak już wcześniej wspomniano nie można rozpatrywać korelacji pomiędzy dawką ozonu, a stężeniem barwy, ponieważ w SUW Filtry standardowo nie są prowadzone badania po procesie utleniania, należy analizować łącznie proces ozonowania i procesy biochemiczne zachodzące podczas filtracji przez złożę GWA.

Największą uwagę zwraca efektywność procesu liczona jako procentowa redukcja barwy w procesie ozon-węgiel, która wyniosła średnio ok. 80%. Średnia wartość barwy w latach 2013÷2016, w wodzie dopływającej do układu ozon-węgiel wynosiła 6,6 mg/l, a po ozonowaniu i filtracji węglowej barwa wody nie przekraczała 1,5 mg/l. Grupa związków organicznych, które powodują barwę wody to w dużej mierze substancje humusowe, które w procesie ozonowania są skutecznie utlenione do formy łatwo przyswajalnej przez mikroorganizmy zasiedlające złożę GWA. Substancje humusowe są również odpowiedzialne za absorbancję UV, która również jest efektywnie usuwana w tym procesie średnio ok. 47%. Jednak, po procesie ozon-węgiel, pozostają jeszcze w wodzie związki organiczne wykazujące absorbancję UV na poziomie średnim $4,3 \text{ m}^{-1}$, a ogólnie poziom rozpuszczonej materii

organicznej wynosi 2,7 mg/l. Wysoka efektywność procesu w usuwaniu barwy jest potwierdzeniem, że w przypadku wody ujmowanej na potrzeby SUW Filtry proces ozonowania i filtracji na biologicznie aktywnym złożu GWA ma zasadnicze znaczenie.

5.3.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie po koagulacji i po procesie ozon-węgiel.

W procesie ozonowania i filtracji węglowej usuwane jest ok 30% materii organicznej oznaczanej jako indeks nadmanganianowy. Średnia wartość indeksu nadmanganianowego w wodzie przed procesem, w analizowanym okresie (2013÷2016) wynosiła 2,25 mg/l, a po procesie ozon-węgiel średnio indeks nadmanganianowy obniżał się do 1,56 mg/l.



Rysunek 49. Zależność indeksu nadmanganianowego po procesie ozon-węgiel od indeksu przed procesem

Na wykresie widoczna jest silna zależność stężenia materii organicznej wyrażonej jako indeks nadmanganianowy w wodzie po procesie od wody dopływającej do układu ozon-węgiel. W całym analizowanym okresie wartość indeksu w wodzie dopływającej nie przekroczyła 3,5 mg/l. Wyraźnie widoczna redukcja w procesie utleniania i filtracji na złożu GWA pozwala na uzyskania wartości indeksu na średnim poziomie 1,5 mg/l. Trzeba jednak mieć na uwadze, że proces utleniania ozonem przed filtracją węglową dodatkowo generuje od 20 do 120 µg/l PWO, przy niezmiennym poziomie RWO [26,79]. Dlatego 24 minutowy czas kontaktu ze złożem filtracyjnym może być zbyt krótki do usunięcia całej puli łatwo biodegradowalnej materii co widać na wykresie (rysunek 49). Dlatego też, mimo usuwania tej grupy związków

prawie w 40 %, to nadal pozostaje część materii oznaczana jako indeks, która nie jest usuwana, a może mieć wpływ na biologiczną stabilność wody uzdatnionej.

Proces ozonowania pośredniego i filtracji na złożu GWA bardzo efektywnie usuwa materię organiczną. Filtracja na złożu granulowanego węgla aktywnego trwa 24 minuty i ten czas pozwala na redukcję zarówno indeksu nadmanganianowego jak i barwy do poziomu oznaczalności.

Można przypuszczać, że zwiększenie efektywności tego procesu nie jest zależne tylko od dawki ozonu, utlenianie materii organicznej zmienia tylko udział poszczególnych jej frakcji. Decydującym o efektywności procesu według [39] jest czas kontaktu ze złożem biologicznie aktywnym, w którym materia ulega biodegradacji. W przypadku SUW Filtry czas kontaktu ze złożem węglowym, po procesie ozonowania, wynosi 24 minuty i to może być zbyt krótki czas na zapewnienie pełnego usuwania biodegradowalnej materii zawartej w uzdatnianej wodzie.

5.4. Usuwanie materii organicznej w procesie filtracji powolnej

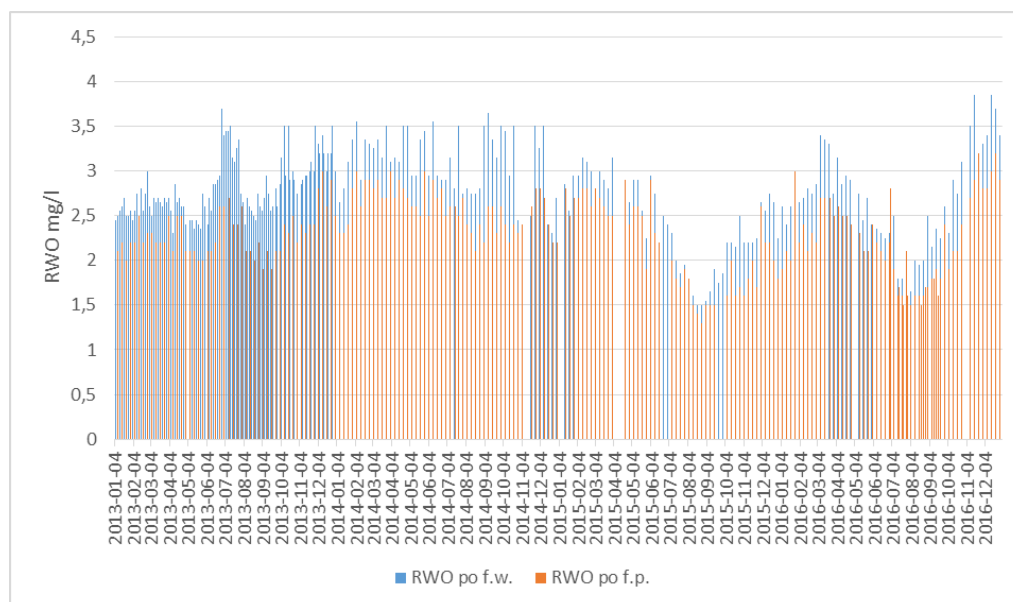
Filtracja powolna jest ostatnim etapem uzdatniania wody w SUW Filtry i szczegółowo została opisana wcześniej (*rozdział 4.1.1.*). Istotą procesu jest zapewnienie optymalnych warunków do rozwoju mikroorganizmów w złożu filtracyjnym, co jest realizowane przez zapewnienie minimalnej prędkości filtracji średnio 0,1 m/h. Przy takiej prędkości filtracji i średniej wydajności SUW Filtry ok. 200 000 m³/d, zapewnia to czas filtracji ok 10-12 godzin. To pozwala na usuwanie materii organicznej na drodze biodegradacji, poprzez mikroorganizmy zasiedlające warstwę filtracyjną. Mechanizm reakcji biochemicznych jest taki sam jak w filtrach ze złożem GWA, jednak procesy te znacząco różnią się czasem kontaktu, co może wpływać na efektywność procesu.

Efektywność usuwania materii organicznej podczas filtracji powolnej można oceniać wykorzystując wzory do oszacowania BRWO lub PWO. Można też na podstawie danych literaturowych oszacować jaki procent RWO w wodzie poddawanej filtracji powolnej, to frakcja biodegradowalna. Ponadto zwraca uwagę fakt porównywanego poziomu usuwania RWO w procesie filtracji powolnej jak i w procesie ozon-węgiel. Oceny efektywności złóż filtracyjnych biologicznie aktywnych z różnych SUW dokonano w pracy [39] i stwierdzono, że średnia różnica może wynosić ok. 15% na korzyść GWA, szczególnie jeżeli

woda była wcześniej ozonowana. W SUW Filtry średnia efektywność filtracji powolnej w zakresie usuwania rozpuszczonego węgla organicznego jest porównywana z procesem ozon-węgiel, co zostanie przedstawione w dalszej części. Dlatego też, mając na uwadze znaczenie tego etapu dla całego procesu technologicznego SUW Filtry, należy zapewnić jak najbardziej optymalne warunki prowadzenia procesu, to jest przede wszystkim odpowiedni poziom natlenienia wody.

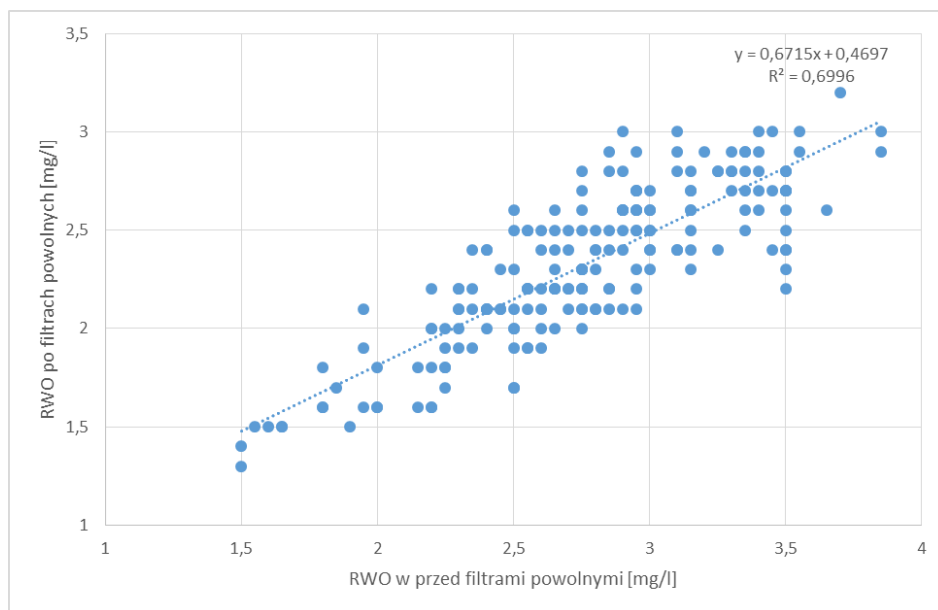
5.4.1. RWO w wodzie po filtracji powolnej

Zmiany stężenia RWO w wodzie po procesie filtracji powolnej w analizowanym okresie wyniosły ok. 15 %, jest to porównywalne ze średnią redukcją tego parametru zarówno w procesie koagulacji jak i procesie ozonowania i filtracji na złożu GWA. W wodzie dopływającej na filtry powolne stężenie RWO, w latach 2013÷2016 średnio wynosiło 2,65 mg/l, a na filtrach powolnych obniżało się do 2,25 mg/l. Wartości średnie nie oddają jednak wahań stężeń RWO, które w wodzie dopływającej mieściły się w zakresie 3,85–1,5 mg/l, a po procesie 3,2-1,3 mg/l. Zmiany w zakresie RWO w całym analizowanym okresie graficzne przedstawiono na wykresie (rysunek 50).



Rysunek 50. Zmiany RWO w wodzie przed i po filtracji powolnej w latach 2013÷2016

Na rysunku widoczna jest przede wszystkim zmienność zawartości RWO w wodzie przed procesem, a jednocześnie wyższa efektywność usuwania związków organicznych przy wyższym stężeniu w wodzie napływającej.



Rysunek 51. Zależność RWO po procesie od RWO przed procesem filtracji powolnej

Widoczna na wykresie (rysunek 51) bardzo silna korelacja $r=0,836$ RWO w wodzie po procesie filtracji powolnej od RWO w wodzie dopływającej, jest potwierdzeniem wcześniejszych spostrzeżeń (rysunek 50). Średnio w procesie filtracji powolnej usuwane $0,41 \text{ mg/l}$ RWO. Można wnioskować, że $0,41 \text{ mg/l}$, które stanowi średnio 15% usuniętego RWO to jest BRWO.

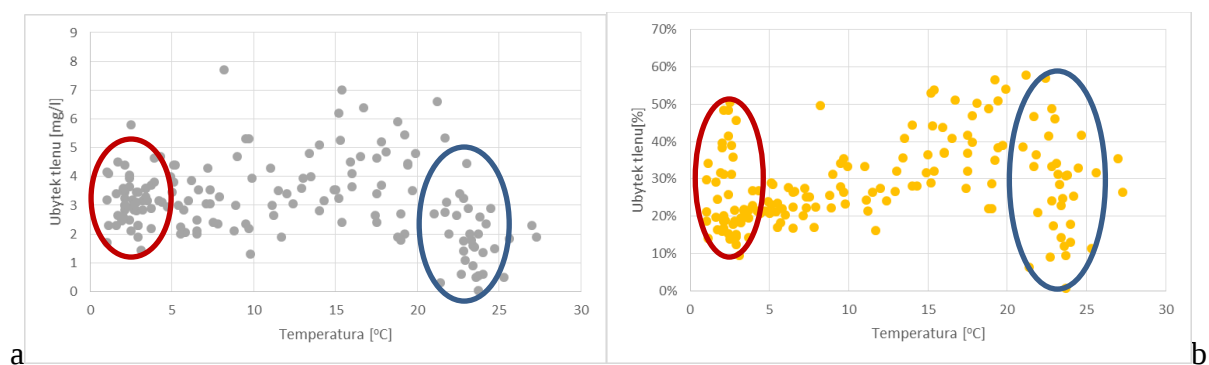
Z uwagi biologiczny charakter pracy filtrów powolnych stwierdzono duże wahania w zakresie efektywności redukcji RWO. Maksymalną redukcję materii organicznej oznaczanej jako RWO zarejestrowano na poziomie 30%, w okresie letnim przy temperaturze do 20°C . W najbardziej niekorzystnych warunkach (25°C) w czasie filtracji powolnej zdarzało się, że nie następowała żadna redukcja. W analizowanym okresie (2013÷2016) najdłużej utrzymywała się temperatura wody w przedziale od 0 do 10°C (histogram – rysunek 44), czas w którym temperatury wody utrzymywały się pomiędzy 10, a 20°C , był krótszy niż okres do 10°C i porównywalny z okresem temperatur powyżej 20°C .

Jak już wspomniano wcześniej (*rozdział 5.3.1.*) temperatura ma kluczowe znaczenie dla aktywności biologicznej procesów filtracji w tym filtracji powolnej. Wyniki z lat 2013÷2016 obrazujące efektywność filtrów powolnych w zakresie usuwania RWO, zostały przedstawione w formie tabelarycznej, analogicznie jak przedstawiono w [39]. Dodatkowo został jeszcze uwzględniony ubytek tlenu dla poszczególnych zakresów temperatur.

Tabela 21. Efektywność usuwania RWO w filtrach powolnych

zakres temperatury	wartości	RWO po f.w. [mg/l]	tlen rozpuszczony po f.w. [mg/l]	temperatura [°C]	RWO po f.p. [mg/l]	tlen rozpuszczony po f.p. [mg/l]	% ubytek RWO	% ubytek tlenu
(0-10)	średnie	2,86	13,56	4,41	2,47	10,50	14%	24%
	maksimum	3,85	18,45	9,9	3,2	15	32%	50%
	minimum	2	1,2	1	1,6	4,1	0%	10%
(10-20)	średnie	2,82	10,01	15,80	2,31	6,79	19%	37%
	maksimum	3,65	13,5	19,9	3	9,9	37%	56%
	minimum	1,65	5,35	11	1,5	3,7	2%	16%
(>20)	średnie	2,42	6,77	23,17	2,07	4,99	14%	31%
	maksimum	3,55	11,5	27,3	2,9	7,5	32%	58%
	minimum	1,5	3,45	20,1	1,3	2	0%	9%

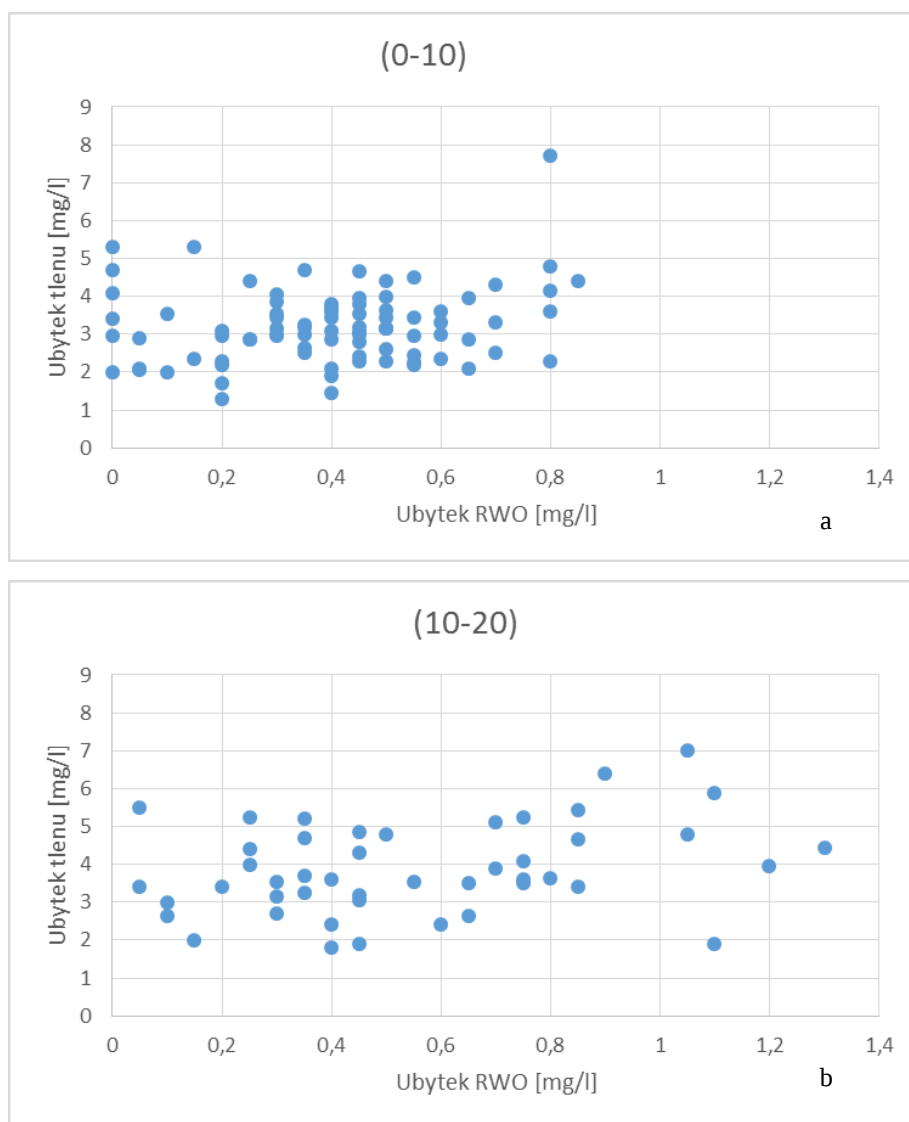
Wyniki analizy nieco się różnią od wyników uzyskanych przez [39] dla poszczególnych przedziałów temperaturowych w zakresie wartości średnich, maksymalnych i minimalnych, a zasadniczo różni się czas filtracji. Analizowane w pracy [39] wyniki pokazują, że czas filtracji (czas kontaktu z różnymi biologicznie aktywnymi złożami) wahał się od 2 do prawie 40 minut. W przypadku SUW Filtry proces filtracji powolnej trwa 10-12 godzin. W temperaturach >20°C stwierdzono niższą efektywność filtracji powolnej niż w przedziale temperatur 10-20°C. Wysokie temperatury powodują deficyt tlenu w złożu filtracyjnym, czego dowodem są omówione później przypadki występowania redukcji azotanów. Ewidentnie brak tlenu hamuje reakcje biochemiczne odpowiedzialne za usuwanie materii organicznej z wody. Braki tlenu w zakresie temperatur powyżej 20°C ilustruje rysunek 52.

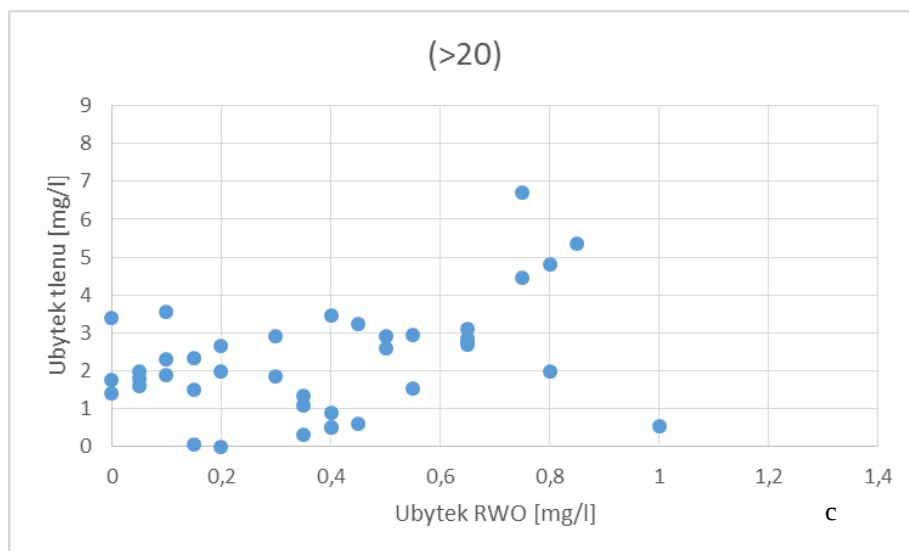


Rysunek 52. Zależność ubytku tlenu ilościowo (a) i procentowo (b) w procesie filtracji powolnej od temperatury

Przedstawiony na wykresach ubytek tlenu w okresach niskich temperatur, szczególnie jego procentowa redukcja może być związana z utlenianiem amoniaku w drodze nityfikacji. Wysoka procentowa redukcja tlenu w okresie, kiedy temperatura wody przekracza 20°C jest wynikiem intensywnie przebiegających procesów biologicznych, co skutkuje zahamowaniem

redukcji materii organicznej. Latem poziom tlenu zarówno w wodzie napływającej do filtrów jak i po filtrach jest niższy niż w okresach niskich temperatur. Z uwagi na zapewnienie jakości wody uzdatnionej spadek stężenia tlenu jest niepożądany. Ponadto zbyt niski poziom tlenu w wodzie (<2 mg/l) wpływa na przebieg reakcji biochemicznych w złożu filtra powolnego. Może to skutkować niepożądanymi procesami - zahamowaniem biodegradacji materii organicznej oraz redukcją azotanów do azotynów. W przypadku procesu filtracji powolnej w SUW Filtry stwierdzono, że przy maksymalnych temperaturach $>20^{\circ}\text{C}$ zdarzyły się okresy kiedy stężenie tlenu w wodzie było zbyt niskie i widoczne było znaczne spowolnienie procesów utleniania materii organicznej przy udziale mikroorganizmów. Przedstawione zostało to na wykresie (rysunek 52) przy temperaturze $>20^{\circ}\text{C}$ znacząco obniża się redukcja tlenu. Nakładają się tu dwa zjawiska – jedno to zmniejszenie stężenia tlenu w wodzie ze względu na wysoką temperaturę, a drugie to zwiększona aktywność bakterii również związana z temperaturą.

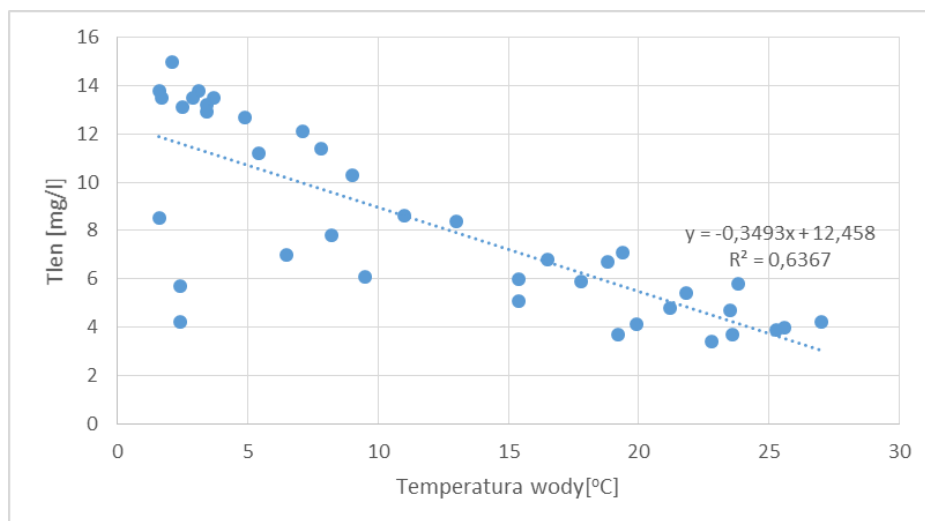




Rysunek 53 a, b, c. Ubytek tlenu w wodzie w zależności od ubytku RWO w różnych przedziałach temperatury w czasie filtracji powolnej

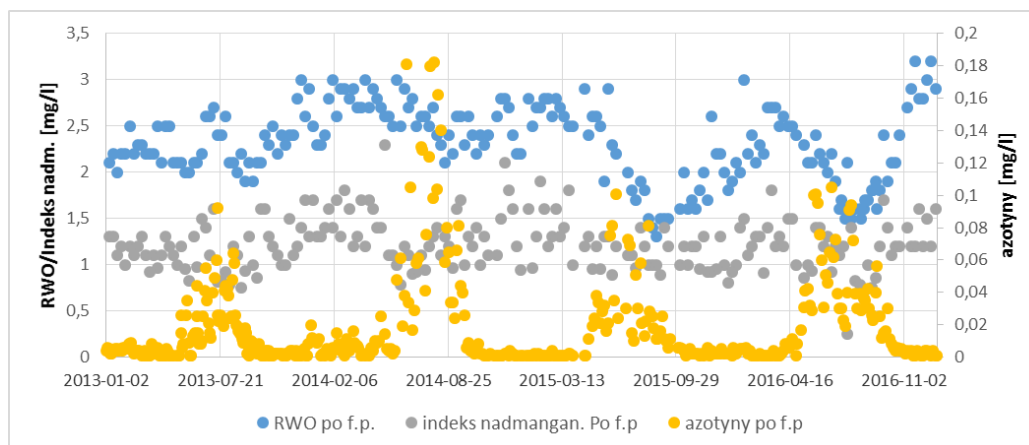
Zależność ubytku tlenu od ubytku RWO przedstawiona na wykresach (rysunek 53) w procesie filtracji powolnej wykazała, że średni ubytek tlenu w zakresie temperatur do 10°C wynosi 3,18 mg/l, przy czym redukcja RWO w tym czasie średnio wynosiła 0,42 mg/l. W okresie kiedy temperatura zmienia się w zakresie 10 do 20°C, ubytek tlenu wzrasta średnio do 3,89 mg/l, przy redukcji RWO na poziomie 0,54 mg/l. W okresie kiedy temperatura wody przekraczała 20°C widoczne jest zahamowanie redukcji RWO – średnia redukcja 0,36 mg/l, przyczyną są niedobory tlenu. W tym okresie redukcja tlenu w procesie filtracji powolnej wyniosła 2,21 mg/l, czyli była niższa niż w okresie niskich temperatur, kiedy są niesprzyjające warunki dla procesów biologicznych (ubytki tlenu w niskich temperaturach zawyża reakcja nitryfikacji amoniaku).

Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie napływającej do filtrów powolnych maleje wraz ze wzrostem temperatury. Można przypuszczać, że następuje w tym przypadku sprzężenie zwrotne, tzn. spadek stężenia tlenu w wodzie, w procesie filtracji powolnej hamuje proces utleniania materii organicznej przez mikroorganizmy. Wyraźny wpływ temperatury na stężenie tlenu w wodzie po procesie filtracji powolnej, przedstawia wykres (rysunek 54).



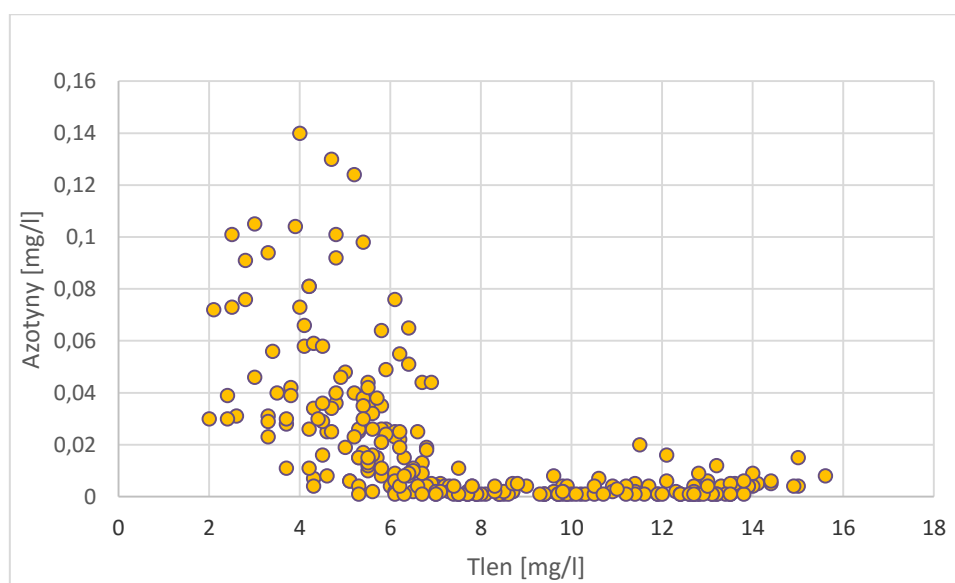
Rysunek 54. Zależność stężenia tlenu w wodzie po procesie filtracji powolnej od temperatury wody

Wraz ze wzrostem temperatury wody maleje rozpuszczalność tlenu w wodzie, a jednocześnie wzrasta intensywność reakcji biochemicznych. Dlatego też, w okresach wysokich temperatur stężenie tlenu w wodzie, zarówno po filtracji powolnej, było wyraźnie niższe (średnio 5,9 mg/l) niż w okresie temperatur poniżej 10°C, kiedy średnie stężenie tlenu rozpuszczonego wynosiło 10,3 mg/l. Potwierdzeniem tej zależności jest współczynnik korelacji $r = -0,797$. Może to wskazywać, że poprzez nadmierne ubytki tlenu w czasie filtracji powolnej proces utleniania materii organicznej na drodze biologicznej zostaje zahamowany. To powoduje, że biodegradowalna materia pozostaje w wodzie uzdatnionej, tłocznej do sieci dystrybucyjnej, gdzie jest substratem dla wtórnego rozwoju mikroorganizmów. Ponadto, w takich warunkach w filtrach powolnych może dochodzić również do niekorzystnego zjawiska, tj. procesu denitryfikacji, kiedy bakterie wykorzystują tlen z azotanów powodując ich redukcję do azotynów (rysunek 55). Dlatego bardzo ważnym jest zapewnienie odpowiedniego poziomu tlenu rozpuszczonego w wodzie przed filtracją powolną. Woda w SUW Filtry przed tym procesem jest natleniana, jednak analiza wyników wskazuje, że proces jest nieefektywny, dlatego należy dokonać weryfikacji sposobu wprowadzania tlenu do wody w komorach natleniania.



Rysunek 55. Stężenie azotynów po procesie filtracji powolnej

Na wykresie wyraźnie widoczne są każdego roku w okresie wysokich temperatur wzrosty stężenia azotynów po procesie filtracji powolnej, co z uwagi na utrzymanie stabilności biologicznej wody tłoczonej do sieci wodociągowej jest zjawiskiem bardzo niepożądanym. Stwierdzono, że zależność stężenia azotynów po procesie filtracji powolnej od stężenia tlenu stężenie tlenu po procesie filtracji powyżej 7 mg/l, nie powoduje redukcji azotanów do azotynów. Ta zależność została przedstawiona na wykresie poniżej (rysunek 56).



Rysunek 56. Zależność azotynów od tlenu po procesie filtracji powolnej

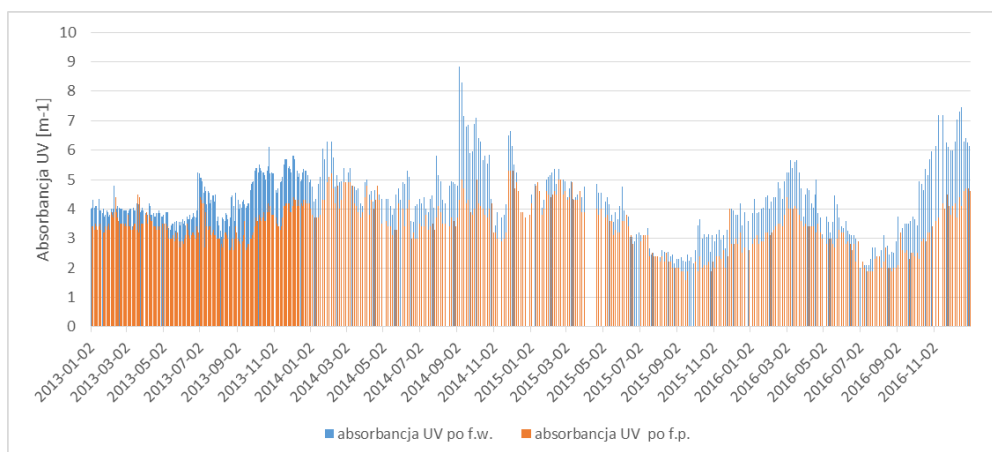
Odnotowano wzrost stężenia azotynów związany jest z pogorszeniem warunków tlenowych w procesie filtracji powolnej. Dlatego też w okresach kiedy może dochodzić do redukcji tlenu poniżej 7-6 mg/l należy prowadzić dodatkowy natlenianie wody po procesie ozon-węgiel.

Jak już wcześniej wspomniano reakcje redukcji zachodzące w wodzie są niepożądane, gdyż skutkują brakiem stabilności chemicznej biologicznej wody w układzie dystrybucyjnym.

Jakość wody tłoczona do sieci ze zbyt niskim stężeniem tlenu rozpuszczonego może ulegać pogorszeniu w systemie dystrybucyjnym, w którym prędkość przepływu jest niska. W przypadku zbyt niskich prędkości przepływu wody intensyfikuje się proces korozji i w wyniku tego procesu dochodzi do znacznych ubytków tlenu [122,123].

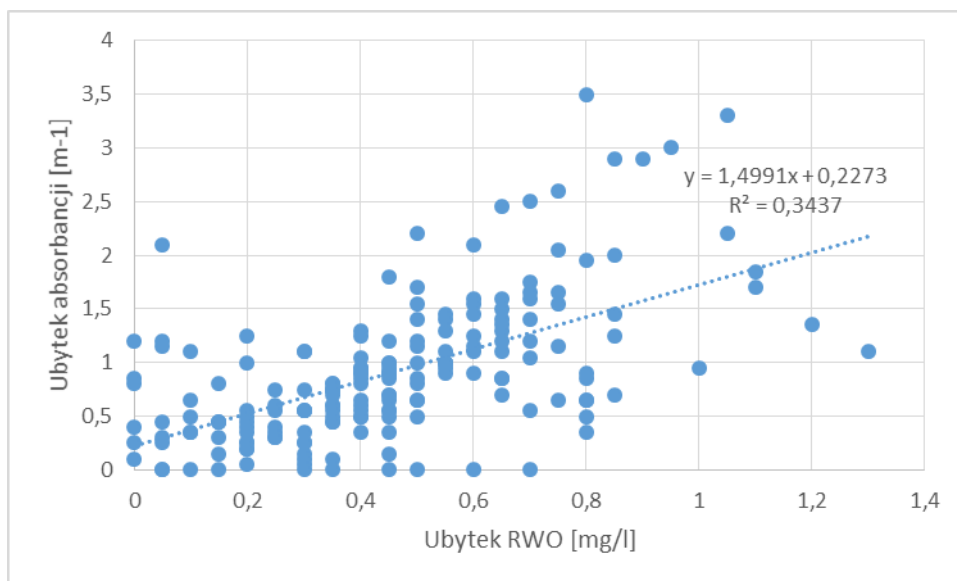
5.4.2. Absorbancja UV w wodzie po procesie filtracji powolnej

Zmiany stężenia absorbancji UV w wodzie po filtracji powolnej w stosunku do wody napływającej są widoczne. Jednak poziom redukcji materii organicznej oznaczanej jako absorbancja UV nie jest tak wysoki jak w procesie koagulacji i utleniania i filtracji na złożu GWA.



Rysunek 57. Zmiany poziomu absorbancji UV w wodzie przed i po filtracji powolnej

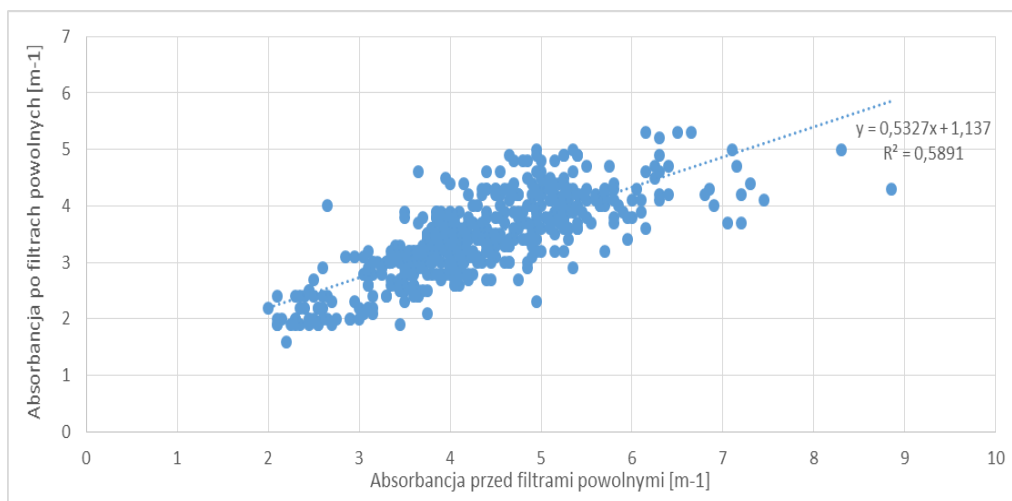
Średnia redukcja absorbancji UV w analizowanym okresie (2013÷2016) wynosiła ok. 19%. Niższy poziom redukcji absorbancji UV w procesie filtracji powolnej świadczy o tym, że związki organiczne oznaczane jako absorbancja UV nie są łatwo przyswajalne dla mikroorganizmów w drodze biodegradacji w złożu filtra powolnego. Jednak czas filtracji 10-12 godzin pozwala na utlenienie części związków organicznych oznaczanych jako absorbancja UV.



Rysunek 58. Zależność redukcji absorbancji UV od redukcji RWO

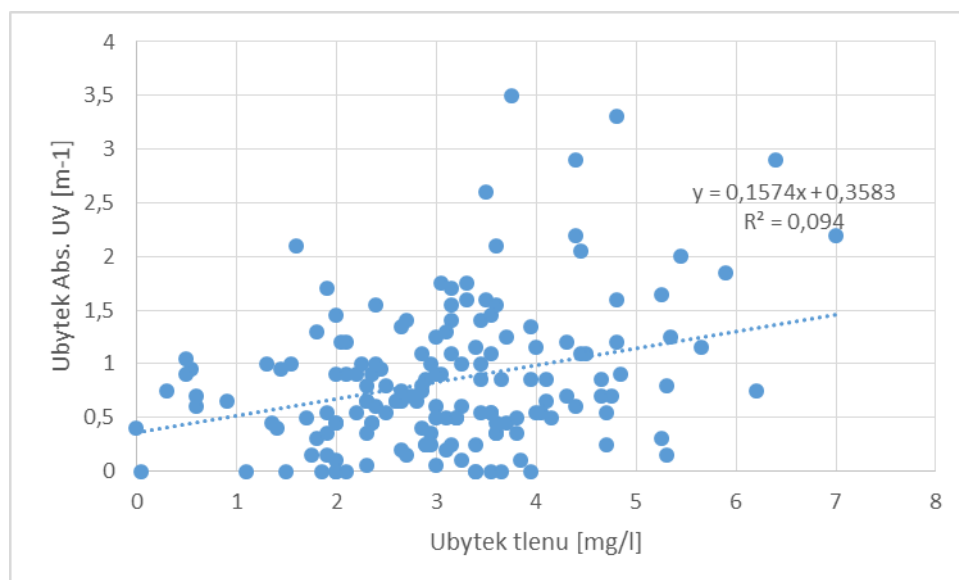
Można stwierdzić, że redukcja związków organicznych mierzona absorbancją UV jest skorelowana z redukcją RWO ($r=0,586$). W czasie ponad 10-cio godzinnej filtracji, w złożu piaskowym procesy biologicznej degradacji, oprócz materii łatwo biodegradowalnej (obniżenie utlenialności) intensywnie utleniane są również związki trudno biodegradowalne, a ich redukcja wynosi ok 19%. Należy zwrócić uwagę, że w czasie filtracji powolnej na 1 mg usuniętego RWO usuwane jest ok 1,5 jednostki absorbancji UV. Nachylenie krzywej wskazuje, że możliwe jest większe obniżenie absorbancji UV do wartości $0,23 \text{ m}^{-1}$. Dlatego należy podkreślić, że proces filtracji powolnej jest bardzo ważnym etapem w ciągu technologicznym SUW Filtry.

Zależność materii organicznej mierzonej jako absorbancja UV przed filtrami i po filtrach powolnych (rysunek 59) pokazuje, że efektywność procesu dla wartości absorbancji UV powyżej $1,1 \text{ m}^{-1}$ może sięgać 45% i oznacza, że w części powyżej $1,1$ jednostki absorbancji UV związki są podatne na biodegradację w czasie.



Rysunek 59. Zależność absorbancji UV w wodzie po procesie filtracji powolnej od absorbancji przed filtracją powolną

W wodzie przed filtracją powolną średnio wartość UV wynosiła $4,3 \text{ m}^{-1}$. Jednak wartości maksymalne w wodzie napływającej na filtry powolne okresowo dochodziły do 8 jednostek. Z wykresu zależności widać, że nie cała pula materii organicznej wyrażonej jako absorbancja UV zależy od absorbancji przed procesem filtracji powolnej i nie będzie usunięta w procesie. Współczynnik nachylenia krzywej $a = 0,5327$, potwierdza bardzo wysoką efektywność filtracji powolnej w zakresie usuwania tej części materii organicznej, która jest odpowiedzialna za absorpcję światła UV.



Rysunek 60. Zależność ubytku absorbancji UV od ubytku tlenu w wodzie

Zależność ubytku absorbancji UV i ubytku tlenu w procesie filtracji powolnej wskazuje, że intensywność procesów biologicznego utleniania materii organicznej jest różna i jak wykazano wcześniej (rozdział 5.4.1.) zależy w dużym stopniu od temperatury. Stwierdzono również, że część związków organicznych mierzonych jako absorbancja UV nie jest możliwa do usunięcia w tym procesie ($0,35 \text{ m}^{-1}$).

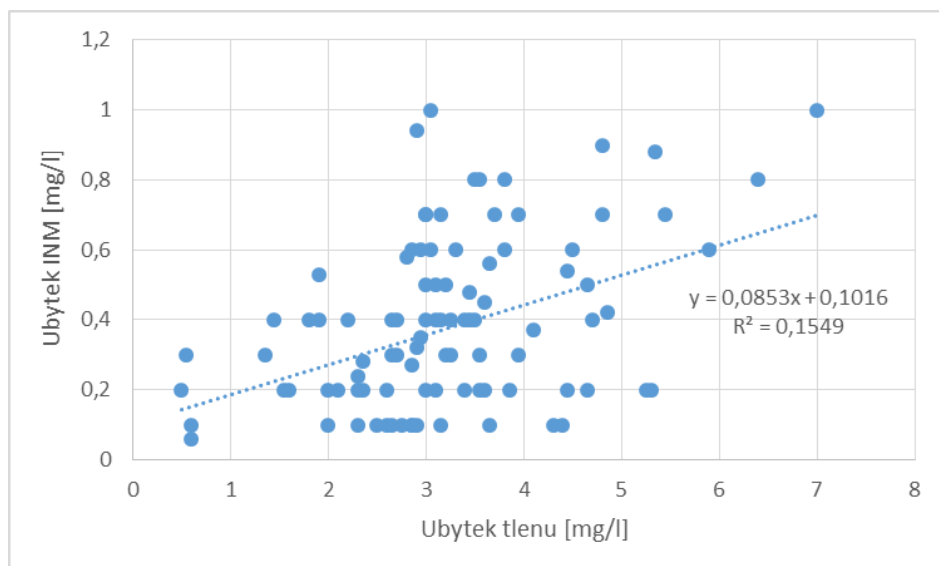
5.4.3. Barwa w wodzie po filtracji powolnej

Z uwagi na to, że barwa zarówno w wodzie napływającej do filtrów powolnych jak i w wodzie po filtracji jest w większości przypadków poniżej granicy oznaczalności, tj ok. 1 mg nie można ocenić wpływu procesu filtracji powolnej na redukcję materii organicznej oznaczanej jako barwa.

5.4.4. Indeks nadmanganianowy w wodzie po filtracji powolnej

W procesie filtracji powolnej redukcja materii organicznej oznaczanej jako indeks nadmanganianowy, podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanych parametrów charakteryzujących materię organiczną zawartą w wodzie jest na poziomie ok. 20 procent. Jednakże efektywność usuwania łatwo biodegradowalnej materii jest uzależniona od temperatury wody, podobnie jak w przypadku RWO i absorbancji UV.

Analiza zależności indeksu nadmanganianowego od temperatury oraz od stężenia tlenu nie wskazuje na istotny poziom korelacji. Wykres zależności ubytku indeksu nadmanganianowego od ubytku tlenu wskazuje na bardzo słabą korelację.



Rysunek 61. Zależność ubytku indeksu nadmanganianowego od ubytku tlenu

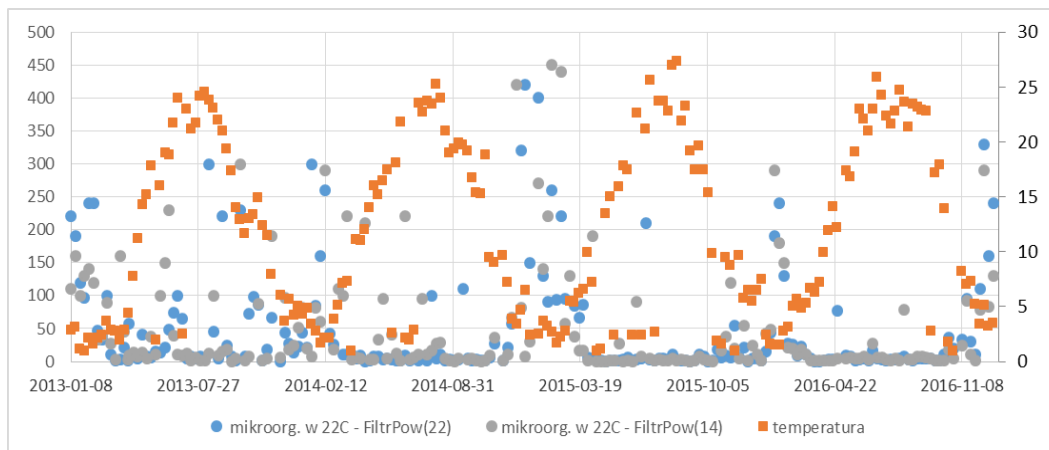
Indeks nadmanganianowy w procesie filtracji powolnej ulega redukcji średnio o 0,4 mgO₂/l, a maksymalnie o 2,2 mgO₂/l. Ten pośredni wskaźnik wartości materii organicznej pozostającej w wodzie po filtracji powolnej, w analizowanym okresie wynosił od 0,73 do 2,3 mgO₂/l (średnio 1,24 mgO₂/l). Z uwagi na to, że tlen w filtrach powolnych zużywany jest w okresie niskich temperatur na nitryfikację, a w okresie wysokich temperatur ubytki tlenowe powodują zahamowanie procesów biodegradacji materii organicznej, mogło to mieć wpływ na wielkość utlenialności. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że wartość indeksu nadmanganianowego po filtracji powolnej, czy też jego ubytek w procesie, dobrze odzwierciedlała poziom materii łatwo biodegradowalnej pozostającej w wodzie poddawanej dezynfekcji. To może potwierdzać jednakowy poziom redukcji indeksu nadmanganianowego, przy różnej tej redukcji RWO (wykres 61).

5.4.5. Azotany w wodzie po procesie uzdatniania

Analiza zmian wartości azotanów w wodzie po procesie uzdatniania potwierdza, że azotany w procesie uzdatniania nie są usuwane (*rozdział 5.1.5*). W analizowanym okresie (2013÷2016 rok) wartość średnia w wodzie uzdatnionej była na poziomie 6,35 mg/l. Stężenie azotanów w wodzie ulega znacznym wahaniom na przestrzeni roku hydrologicznego. Analogicznie jak w wodzie ujmowanej wartość azotanów zmieniała się od 0,22 mg/l w okresie letnim do 14 mg/l w okresie zimowym.

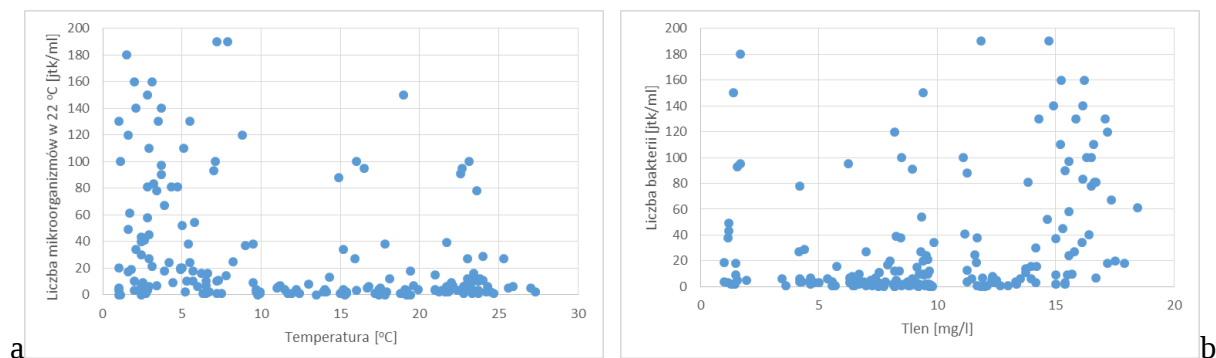
5.4.6. Bakterie w wodzie po procesie uzdatniania

Zmiany w zakresie liczby bakterii oznaczanych w 22°C, wyraźnie wskazują na wpływ temperatury, na liczbę bakterii obecnych w wodzie po procesie filtracji powolnej.



Rysunek 62. Zmiany liczby bakterii po filtracji powolnej w latach 2013÷2016

Na wykresie wyraźnie widoczne są zmiany liczby bakterii oznaczanych w 22°C (oznaczenia prowadzone w wodzie po dwóch filtrach powolnych). Spadek temperatury poniżej 10°C skutkuje wzrostem liczby bakterii, jest to szczególnie widoczne na przełomie 2014/2015 roku. Zależność liczby bakterii od temperatury pokazuje również kolejny wykres.



Rysunek 63 a, b. Zależność liczby bakterii po f. powolnych od temperatury i od stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

W okresie niskich temperatur (do 10°C) utrzymuje się wysokie stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie, w takich warunkach można wnioskować, że są sprzyjające warunki do nityfikacji amoniaku i prawdopodobnie bakterie obecne w wodzie odpływającej z filtrów powolnych, są to bakterie nityfikacyjne.

5.5. Porównanie efektywności poszczególnych etapów uzdatniania wody w SUW Filtry w zakresie usuwania materii organicznej

Analiza etapów uzdatniania pozwala ocenić ile materii organicznej mierzonej jako barwa, indeks nadmanganianowy, absorbancja UV oraz bezpośrednio jako RWO usuwane jest w poszczególnych etapach procesu uzdatniania. Wcześniejsza analiza parametrów jakości wody, charakteryzujących zawartość NOM w wodzie uzdatnianej oraz efektywności procesów jednostkowych wykazała, że optymalizacja jednostkowych procesów wpływa bezpośrednio na efektywność.

Volk i in. stwierdzili, że poziom RWO w wodzie uzdatnionej jest ściśle związany z jakością wody ujmowanej, a proces uzdatniania pozwala na średnie usuwanie materii organicznej w ok. 42% [111]. W tabeli 22 pokazano efektywność całego procesu w SUW Filtry. Analizowane wcześniej parametry charakteryzujące naturalną materię organiczną zawartą w wodzie ujmowanej są usuwane w całym procesie uzdatniania na średnim poziomie jak niżej.

Tabela 22. Wartości parametrów charakteryzujących NOM w wodzie ujmowanej (w.p.) i uzdatnionej przed dezynfekcją (f.p.)

Efektywność uzdatniania	Barwa (mg/l)	Abs. UV (m-1)	RWO (mg/l)	In. nadm. (mg. O₂/l)
woda powierzchniowa	16,54	17,50	5,42	6,21
woda uzdatniona	1,07	3,40	2,33	1,23
Efektywność usuwania	15,47	14,10	3,09	4,98
% Redukcji	94%	81%	57%	80%

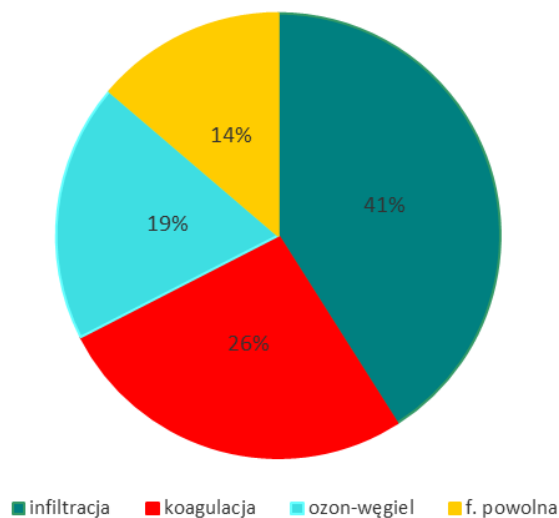
Średnia procentowa redukcja materii organicznej, jako RWO w procesie uzdatniania w latach 2013÷2016, wyliczona, jako różnica wartości w wodzie uzdatnionej i powierzchniowej, wynosiła 57%. Redukcja parametrów charakteryzujących materię wielkocząsteczkową zawierającą pierścienie aromatyczne oraz substancje humusowe przekraczała 80% w przypadku absorbancji UV i 90% w przypadku barwy. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że ogólna redukcja indeksu nadmanganianowego, który pośrednio wskazuje na materię organiczną łatwo ulegającą

utlenianiu, była również bardzo wysoka – 80%. Efektywność usuwania materii organicznej w poszczególnych etapach procesu uzdatniania SUW Filtry, w zakresie parametrów charakteryzujących tę materię, została przedstawiona poniżej.

Usuwanie materii organicznej w jak największym stopniu jest bardzo ważne, ponieważ woda po uzdatnieniu poddawana jest dezynfekcji dwutlenkiem chloru. To oznacza, że pozostałe w wodzie po uzdatnianiu związki organiczne będą utleniane, co może skutkować brakiem stabilności biologicznej wody w systemie dystrybucyjnym.

5.5.1. RWO

Zakładając, że całość usuniętej w procesie uzdatniania materii organicznej, reprezentowanej przez RWO to 100%, można pokazać względną efektywność poszczególnych procesów jednostkowych. Wykres 64 obrazuje tę względną efektywność, pokazując szczególną rolę procesu infiltracji w usuwaniu materii organicznej. Infiltracja odpowiedzialna jest za usuwanie 41% RWO. Proces koagulacji usuwa średnio ok. 26% RWO. Zaznaczyć należy także, że proces infiltracji usuwa także część materii organicznej nieobejmowanej pomiarami tzn. ZWO, czego dowodem jest drastyczne obniżenie mętności wody.

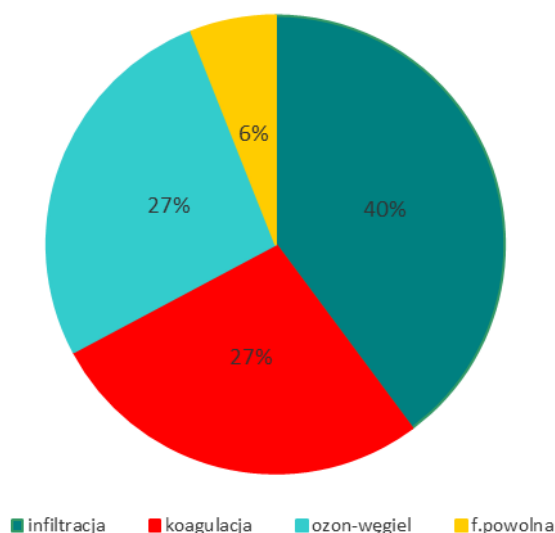


Rysunek 64. Efektywność usuwania RWO w procesach jednostkowych SUW Filtry

Należy zaznaczyć, że proces infiltracji trwa ok. 30 godzin, co jest bardzo ważne dla przebiegu procesów biochemicznych. Dalsze procesy uzdatniania pozwalają na redukcję RWO do wartości 2,3 mg/l średnio po całym procesie uzdatniania.

5.5.2. Absorbancja UV

Jeśli podobnie jak w poprzednim podrozdziale, potraktować całość usuniętej absorbancji UV, to usuwanie tego parametru wody potwierdza wagę infiltracji, jako części procesu uzdatniania. Proces ten jest odpowiedzialny za usunięcie ok. 40% substancji absorbujących światło UV. Dwa kolejne procesy: koagulacja i ozonowanie wraz z filtracją na złożu GWA, usuwają każdy po ok. 27% substancji organicznych zdolnych do absorpcji światła o $\lambda=254$ nm. W procesie ozonowania i filtracja na złożu GWA usuwane było tylko 19% RWO, ale jednocześnie ok. 27% absorbancji UV. To wiąże się z głęboką chemiczną ingerencją w cząsteczki substancji humusowych posiadające pierścienie aromatyczne, a jej wynikiem jest destrukcja struktur aromatycznych pod wpływem utleniania ozonem.



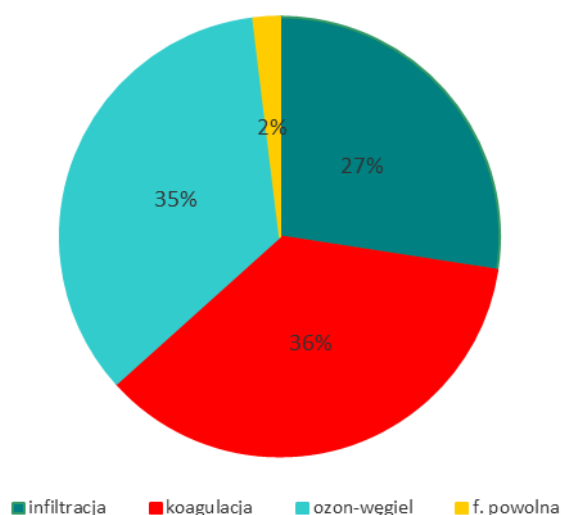
Rysunek 65. Efektywność usuwania absorbancji UV w procesach jednostkowych SUW Filtry.

Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że w procesie filtracji powolnej usuwany jest najmniejszy procent związków powodujących absorbancję. Może to oznaczać, że materia charakteryzująca się absorbancją UV, która pozostaje w wodzie, po wcześniejszych procesach, to związki nie podatne na biodegradację. Szczególnie, że RWO w procesie filtracji powolnej redukowane jest w 14%.

5.5.3. Barwa

Przyjmując zasadę oceny efektywności poszczególnych procesów w zakresie usuwania barwy, podobnie jak we wcześniejszych podrozdziałach, zwraca uwagę niższa efektywność

procesu infiltracji – 27% redukcji tego parametru. W porównaniu z usuwaniem RWO i absorbancji UV jest to znacznie niższa efektywność. Dopiero procesy ukierunkowane na usuwanie związków organicznych w drodze chemicznej, jak koagulacja i ozon-węgiel, redukują barwę w ok. 35% każdy. Związki oznaczane, jako barwa, to głównie substancje humusowe, które bezpośrednio nie są podatne na biodegradację. Dodatkowo na barwę wody mają wpływ związki Fe i Mn, które są łatwo usuwane w procesie infiltracji.



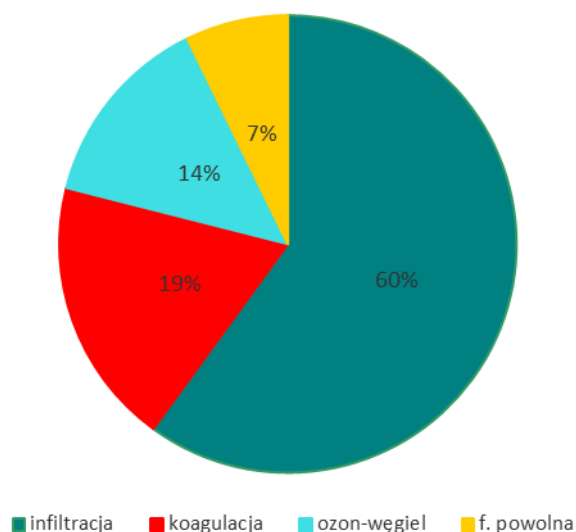
Rysunek 66. Efektywność usuwania barwy w procesach jednostkowych SUW Filtry

Sekwencja procesów infiltracja → koagulacja → ozon-węgiel są odpowiedzialne za usuwanie barwy w SUW Filtry, na co wskazuje również znikoma efektywność filtracji powolnej w tym zakresie. Dodatkowo w procesie infiltracji redukowane są żelazo i mangan tak, że w dalszych etapach barwa wody jest związana głównie z obecnością substancji humusowych i tylko w niewielkim procencie z Fe i Mn. Sumarycznie podczas uzdatniania wody w SUW Filtry usuwane jest 15,5 mg/l barwy w stosunku do wartości oznaczanej w wodzie powierzchniowej.

5.5.4. Indeks nadmanganianowy

Redukcja indeksu nadmanganianowego została oceniona analogicznie jak we wcześniejszych podrozdziałach. Względna redukcja tego wskaźnika jest najwyższa w czasie infiltracji, przyjmując, że 100% to redukcja indeksu nadmanganianowego w całym procesie. W czasie infiltracji, utlenialność (jako indeks nadmanganianowy), czyli ilość tlenu niezbędna do chemicznego utleniania związków zawartych w wodzie, zmniejsza się o 60%. To potwierdza, że infiltracja, która trwa ok 30 godzin, to proces odgrywający bardzo ważną

rolę w usuwaniu związków podatnych na utlenianie. Mimo, że utlenialność jest pośrednim wskaźnikiem, ale na jego podstawie można wnioskować, że duża część RWO to związki łatwo ulegające utlenianiu.



Rysunek 67. Efektywność usuwania indeksu nadmanganianowego w procesach jednostkowych SUW Filtry

Kolejne etapy uzdatniania, proces koagulacji, ozon-węgiel i filtracja powolna skutecznie redukują tę frakcję materii organicznej, której wskaźnikiem jest indeks nadmanganianowy. Zwraca uwagę również proces filtracji powolnej, w czasie, którego redukcja indeksu nadmanganianowego porównywalna z redukcją absorbancji UV. To może wskazywać, że po ozonowaniu i filtracji na złożu GWA w wodzie pozostaje jeszcze materia organiczna podatna na biodegradację.

Udział procentowy poszczególnych procesów uzdatniania w usuwaniu parametrów charakteryzujących materię organiczną zebrano w tabeli 23.

Tabela 23. Procentowa efektywność poszczególnych etapów uzdatniania

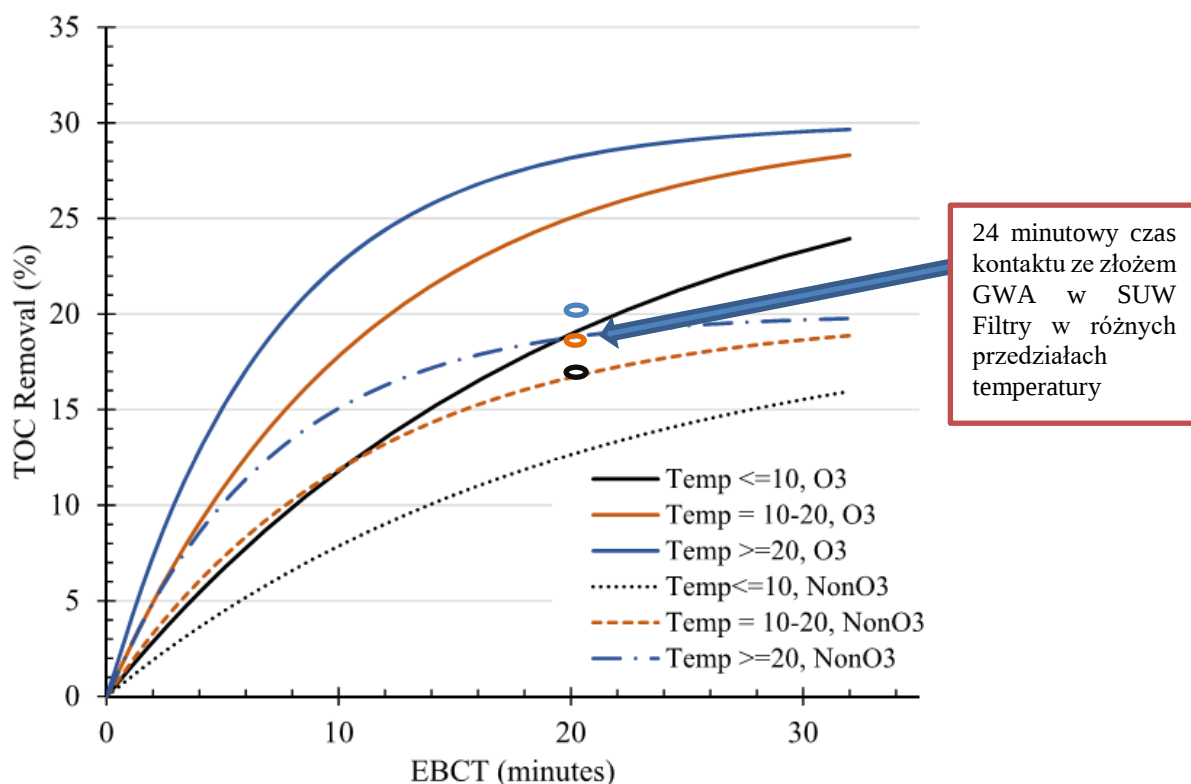
Prametr	Etapy uzdatniania			
	infiltracja	koagulacja	ozon-węgiel	f. powolna
barwa	27%	36%	35%	2%
abs. UV	40%	27%	27%	6%
INM.	60%	19%	14%	7%
RWO	41%	26%	19%	14%

Wyraźnie widać, że eksploatowana w SUW Filtry sekwencja procesów jednostkowych pozwala na zapewnienie wysokiej efektywności w usuwaniu związków organicznych z ujmowanej wody.

5.5.5. Woda uzdatniona

Tak jak już wcześniej wskazano poszczególne stopnie uzdatniania usuwają różne frakcje materii organicznej z różną efektywnością. Wysoka efektywność usuwania parametrów charakteryzujących materię organiczną zawierającą pierścienie aromatyczne – barwy i absorbancji UV, w procesie koagulacji i ozon-węgiel, potwierdza optymalny dobór procesów jednostkowych. Należy również zwrócić uwagę, że mimo najniższej procentowej redukcji w procesie filtracji powolnej, parametrów charakteryzujących różne frakcje materii organicznej to redukcja RWO jest na poziomie 14%. Z uwagi na to, że filtracja powolna jest procesem biologicznym, na jej efektywność ma wpływ poziom tlenu rozpuszczonego w wodzie przed procesem, a jak wcześniej wykazano (*rozdział 5.4.1.*) w okresach wysokich temperatur stwierdzano znaczne ubytki tlenu. Dlatego też należy przypuszczać, że zapewnienie odpowiedniej ilości tlenu w wodzie, przed procesem filtracji powolnej (powyżej 7 mg/l) pozwoliłoby na zwiększenie efektywności tego procesu.

Terry [39] na podstawie wyników z różnych stacji uzdatniania przedstawił na wykresie efektywność usuwania ogólnego węgla organicznego w procesach biofiltracji na różnych złożach biologicznie aktywnych i z różnym czasem kontaktu. Z wykresu wynika (rysunek 69), że przy temperaturze wody powyżej 10°C możliwe jest uzyskanie 25 do 30% efektywności procesu (poprzedzonego ozonowaniem) w zakresie usuwania OWO/RWO przy czasie kontaktu wynoszącym 24 min.

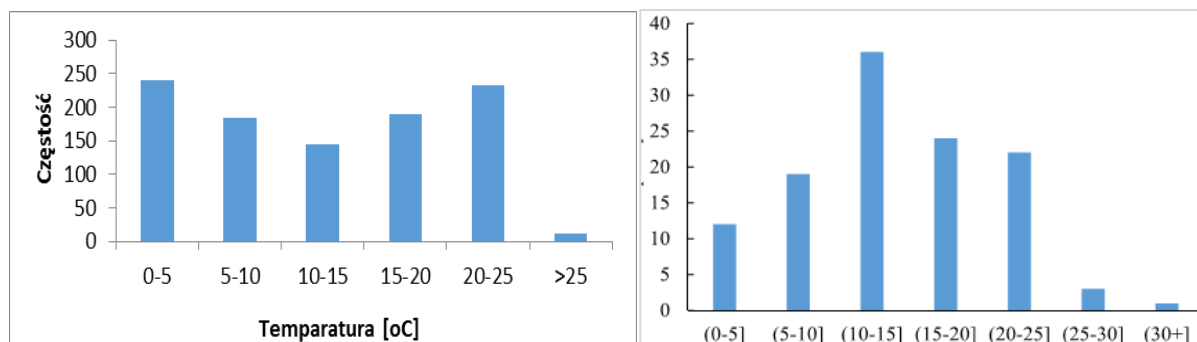


Rysunek 68. Usuwanie węglą organicznym w zależności od czasu kontaktu ze złożem na podstawie [39] – zaznaczone punkty dotyczą SUW Filtry

Na wykresie zostały zaznaczone punkty obrazujące efektywność uzyskaną w SUW Filtry w procesie ozon-węgiel. W procesie filtracji na złożu GWA w SUW Filtry, efektywność (punkty na rysunku 68) przy czasie kontaktu 24 minuty, wynosi: 17% w temperaturze do 10°C, 18% w temperaturze 10-20°C i 20% w temperaturze powyżej 20°C i jest niższa niż efektywność przedstawiona w pracy [39] na podstawie wyników uzyskanych w różnych stacjach. Jak więc wynika z porównania danych literaturowych i rzeczywistej efektywności procesu ozon-węgiel w SUW Filtry można się spodziewać, iż możliwa jest poprawa wydajności procesu w SUW Filtry. Efektywność procesu ozon-węgiel w SUW Filtry najbardziej jest zbliżona do wyników przedstawionych przez [39] w przedziale temperatur do 10°C, tylko o ok 4% niższa. W pozostałych dwóch przedziałach temperatur różnica efektywności uzyskanej w SUW Filtry jest wyższa (przy dłuższym czasie kontaktu). Na efektywność biologicznego utleniania materii organicznej w złożu GWA ma wpływ powierzchnia granул będąca podłożem do rozwoju biomasy. Ponadto jak podaje [39] są różne metody optymalizacji pracy filtrów biologicznych w celu podniesienia ich efektywności, np. optymalizacja czasu kontaktu i prędkości filtracji lub sposobu płukania filtrów.

W czasie płukania następuje usuwanie biomasy zasiedlającej złoża filtracyjne, które wymaga do ok. 2 dób na odbudowanie, w tym czasie obserwowany jest wzrost efektywności pracy filtra w zakresie usuwania materii organicznej [39]. Należy podkreślić, że według [39] zwiększenie dawki ozonu nie wpływa znacząco na poprawę efektywności biofiltracji, płukanie filtra wodą zawierającą środki dezynfekcyjne również nie jest zalecane. Biorąc powyższe pod uwagę w praktyce eksploatacyjnej SUW Filtry nie jest możliwe wydłużenie czasu kontaktu ze złożem. Dlatego w celu sprawdzania możliwości poprawy efektywności pracy filtrów ze złożem GWA można zbadać efekty skrócenia cykli filtracyjnych np. w okresach wysokich temperatur lub zmniejszenia intensywności płukania złoża.

W procesie filtracji powolnej, gdzie czas kontaktu jest nie porównywalny z przedstawionymi przez [39] efektywność procesu jest inna. Przy czasie kontaktu 10-12 godzin efektywność usuwania RWO wynosi 14% w temperaturze do 10°C, 18% w temperaturze 10-20°C i 14% w temperaturze powyżej 20°C. Należy mieć na uwadze, że efektywność usuwania materii organicznej w procesach biologicznej filtracji, w dużym stopniu zależy od rodzaju materii i jej frakcji oraz od warunków tlenowych i temperaturowych. W SUW Filtry rozkład temperatur jest innych niż w [39] co zostało przedstawione poniżej w formie histogramów. Jednak jak wcześniej wykazano (*rozdział 5.4.1.*) dla efektywności filtrów powolnych limitujący jest tlen.

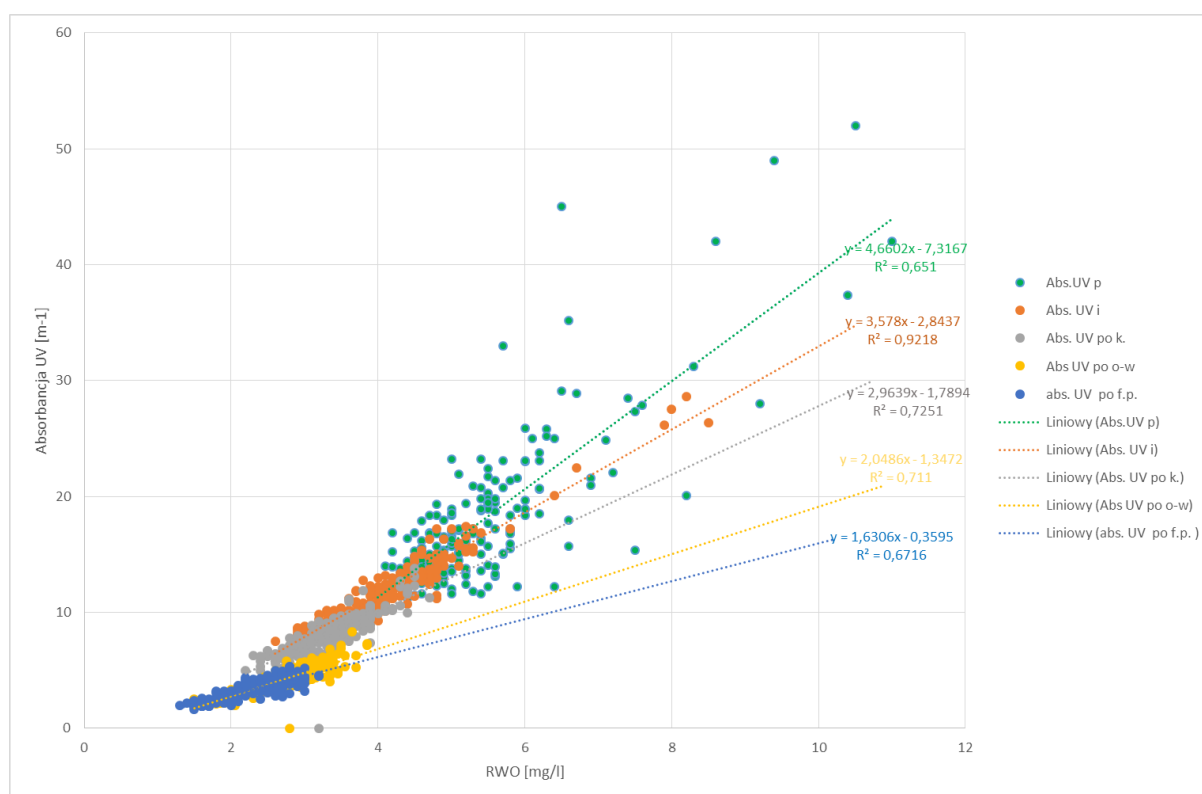


Rysunek 69. Porównanie histogramów temperatury SUW Filtry i [39]

Terry stwierdził [39] że w rejonach, gdzie dominują niższe temperatury uzyskiwana jest niższa efektywność usuwania OWO w procesie biofiltracji i wskazuje na konieczność wydłużenia czasu kontaktu ze złożem. Potwierdzeniem tej tezy może być proces infiltracji w SUW Filtry, który trwa ok 30 godzin i odznacza się najwyższą efektywnością w całym układzie. Mimo niższych temperatur panujących przez większą część roku, uzyskano bardzo wysoką redukcję materii organicznej w procesie infiltracji, 41 % usuwania RWO w stosunku do redukcji RWO

w całym procesie uzdatniania. Pozostałe parametry charakteryzujące materię organiczną, barwa jak i absorbancja UV są odzwierciedleniem obecności w wodzie m.in. substancji humusowych (głównie kwasów huminowych i fulwowych). Najbardziej skuteczne w usuwaniu tych związków jest proces koagulacji oraz proces ozonowania i filtracji na złożu GWA. Należy jednak zwrócić uwagę, że obniżenie barwy czy absorbancji UV, szczególnie w procesie ozonowania i filtracji na złożu GWA, nie jest jednoznaczne z usunięciem tej grupy związków organicznych z wody, ponieważ wiąże się to z głęboką ingerencją chemiczną w struktury tych związków.

Pod wpływem silnych utleniaczy, a do takich zaliczany jest ozon, materia organiczna zostaje utleniona do związków biodegradowalnych. Potwierdzeniem tego faktu jest niższy poziom redukcji w całym procesie uzdatniania RWO, (57%) co oznacza, że związki organiczne oznaczane, jako barwa i absorbancja uległy przekształceniu w związki, które nie wykazują absorbancji UV.

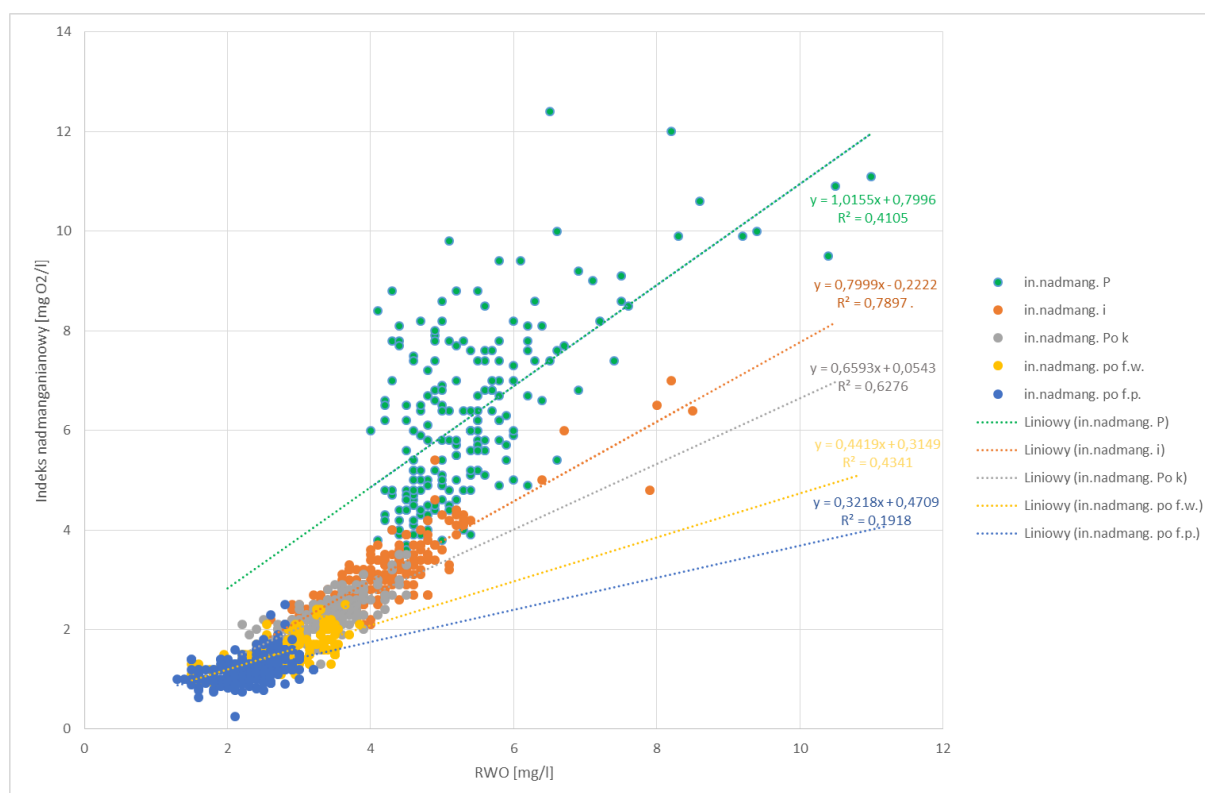


Rysunek 70 Zależność absorbancji UV od RWO na poszczególnych etapach uzdatniania

Wykres 70 pokazuje jak zmienia się zależność absorbancji od RWO w trakcie procesu uzdatniania wody. Woda powierzchniowa z Wisły zawiera materię organiczną o bardzo zróżnicowanych właściwościach, RWO składa się z cząsteczek związków organicznych

wykazujących zarówno wysoką jak i niską zdolność do absorpcji światła UV $\lambda=254$ nm. Ta różnorodność związków wchodzących w skład RWO ma odbicie we współczynniku korelacji zależności absorpcji UV = f(RWO). Infiltracja będąca pierwszym etapem uzdatniania zatrzymuje dużą część materii organicznej szczególnie cząsteczki wykazujące znaczną zdolność do absorpcji światła UV, a więc przede wszystkim o charakterze aromatycznym. Kolejny proces, koagulacja, zmienia zawartość RWO w wodzie preferencyjnie usuwając cząsteczki o wysokich współczynnikach molowych absorpcji światła, czego dowodem jest zmiana średniej absorpcji UV przypadającą na 1 mg RWO. Następny etap uzdatniania to drastyczne obniżenie zdolności materii organicznej do absorpcji światła, poprzez reakcje z ozonem oraz filtrację przez biologicznie aktywne złoża węgla. Filtracja powolna zmniejsza zawartość materii organicznej w wodzie, jednak już w niewielkim stopniu ingeruje w średnią zdolność RWO do absorpcji światła UV.

Podobną zależność indeksu nadmanganianowego od RWO przedstawiono na rysunku 71.



Rysunek 71 Zależność indeksu nadmanganianowego od RWO na poszczególnych etapach uzdatniania

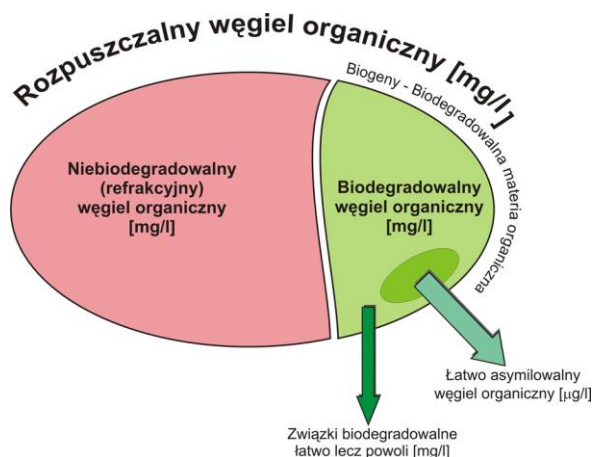
Redukcyjne właściwości materii organicznej charakteryzuje indeks nadmanganianowy (utlenialność). Wartość utlenialności w wodzie z Wisły także wskazuje na wielką różnorodność materii organicznej zawartej w tej wodzie. Średnie zapotrzebowanie na tlen generowane przez 1 mg RWO w Wiśle wynosi ponad 1,15 mg O₂. Łatwo utlenialna materia organiczna to potencjalnie biodegradowalna część RWO. Proces infiltracji w całym ciągu technologicznym ma kluczowe znaczenie w usuwaniu tej łatwo utlenialnej materii organicznej. Potwierdza to biochemiczny mechanizm usuwania materii organicznej podczas tego procesu. Żaden z kolejno następujących procesów nie ma takiego znaczenia (dla usuwania utlenialności) jak infiltracja. Koagulacja usuwa część związków organicznych, ale jej udział w usuwaniu utlenialności nie jest zbyt duży. Ozonowanie i filtracja przez biologicznie aktywne złoża węglowe to *de facto* dwa procesy: podczas ozonowania następuje nie tylko utlenianie związków o charakterze redukcyjnym, ale także tworzenie zupełnie nowych związków organicznych. Część tych związków jest usuwana w procesie filtracji biologicznej, ale należy pamiętać, że czas kontaktu 24 min tego procesu może nie być wystarczający, aby usunąć wszystkie produkty ozonowania. Następujący później proces filtracji powolnej, mimo dłuższego czasu kontaktu, nie zmienia średniej utlenialności w puli RWO.

Porównując oba rysunki (70,71) widać wyraźnie, że dla usunięcia absorbancji UV kluczowy jest proces ozonowania (+ filtracja GWA) a dla usuwania utlenialności proces infiltracji.

Na potrzeby oceny stabilności biologicznej wody najczęściej analizowany jest poziom RWO, na podstawie, którego można wnioskować o PWO i BRWO. Redukcja RWO na poziomie sumarycznym 57% jest porównywalna z efektywnością, którą uzyskał Volk i in. [111]. W analizowanym zakresie stężenie RWO (wartości maksymalne) w wodzie poddawanej dezynfekcji nie przekraczało 3,2 mg/l, średnio RWO w wodzie przed dezynfekcją było równe 2,3 mg/l. Należy jednak mieć na uwadze, że w wyniku utleniania, podczas dezynfekcji końcowej dodatkowo generowane są związki łatwo ulegające biodegradacji m.in. kwasy karboksylowe i proste aldehydy. Ilość kwasów karboksylowych jest znacznie większa niż aldehydów [78,89,124]. Jest to część materii organicznej wykorzystywana do rozwoju mikroorganizmów powodując wtórne zanieczyszczenie wody w sieci dystrybucyjnej. Ogólny węgiel organiczny jest sumą refrakcyjnego węgla, który nie ulega biodegradacji i biodegradowalnego węgla organicznego, którego częścią jest przyswajalny węgiel organiczny. Największy udział w OWO/RWO ma węgiel refrakcyjny, jednak to PWO, który

jest obecny w wodzie na poziomie mikrogramów jest odpowiedzialny za stabilność biologiczną wody.

Przedsiębiorstwa wodociągowe na potrzeby kontroli procesu uzdatniania i oceny efektywności dysponują prostymi metodami analitycznymi, oznaczaniem OWO i RWO, absorbancji UV. Dlatego też na podstawie takich wyników można jedynie szacunkowo określić, jaki może być w puli RWO udział PWO, bądź BRWO. Poglądowy udział BRWO i PWO w puli rozpuszczonej materii organicznej przedstawia rysunek poniżej.



Rysunek 72. Udział BRWO i PWO w RWO

W wymiarze wartości liczbowych przydatne może być zestawienie stężeń różnych form materii organicznej [41] przedstawione poniżej.

Dissolved organic carbon—mg/L				
0.1	2–3			10–20
Low	Medium			High
Biodegradable dissolved organic carbon—mg/L				
>0.1	0.3			1–1.5
Low	Medium			High
Assimilable organic carbon—μg/L				
0	50	100	150	1,000
Low	Medium		High	Very high

Rysunek 73. Stężenia różnych frakcji materii organicznej [41].

Na podstawie danych przedstawionych w pracach [39,41] można oszacować, wartości poszczególnych frakcji materii organicznej w wodzie uzdatnionej w SUW Filtry przed dezynfekcją, co zostało ujęte w tabeli 24.

Tabela 24. Zestawienie szacunkowych wartości poszczególnych frakcji materii organicznej na podstawie [39 i 41]

Parametr	Wartości przedstawiane w literaturze		Szacunkowe wartości dla wody uzdatnionej w SUW Filtry	
	[39]	[41]	[39]	[41]
RWO [mg/l]	3,1	2-3	2,3	2,3
BRWO [mg/l]	1,1	0,3	0,8	0,25
PWO [μ g/l]	289	100	200	100

Wartości zaproponowane w pracach [39] i [41] mocno różnią się zarówno w zakresie udziału BRWO jak PWO w RWO. Przyjmując założenie [39] przy średnim poziomie RWO równym 2,3 mg/l w wodzie z SUW Filtry, stężenie PWO może wynosić ok 200 μ g/l, a BRWO ok. 0,8 mg/l. Jednak przyjmując wartości zaproponowane w [41] można wnioskować, że stężenie BRWO średnio wynosi ok. 0,25 mg/l, a stężenie PWO może być w granicach 100 μ g/l. Bez względu na różnice w szacowaniu wielkości PWO, to jego wartości i tak są zbyt wysokie żeby woda tłoczona do sieci z SUW Filtry była stabilna biologicznie.

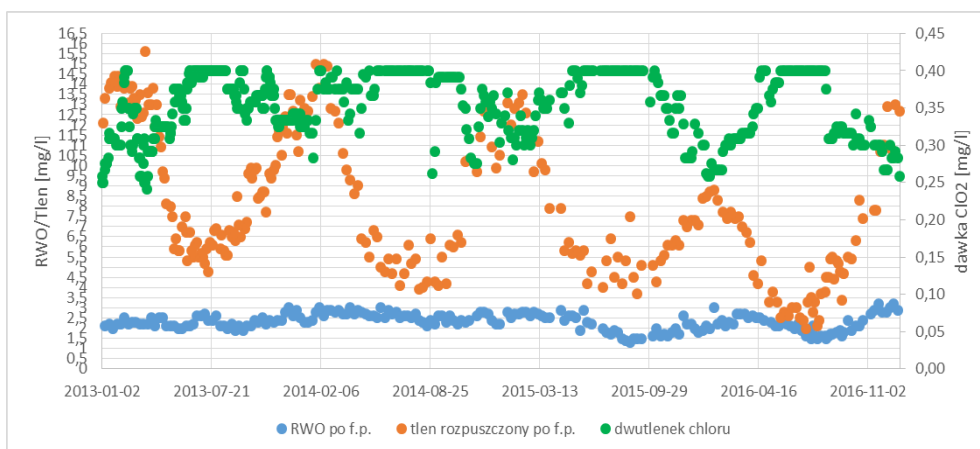
Wielu autorów [37,38,47] zwraca uwagę na to, że wzrost temperatury powyżej 15°C znacząco wpływa na naruszenie stabilności biologicznej wody. W SUW Filtry średnia temperatura przekracza 11°C, maksymalnie w okresie letnim temperatura wody dochodzi do 27°C. Takie warunki nie sprzyjają utrzymaniu stabilności biologicznej wody.

4.5.6. Dezynfekcja końcowa dwutlenkiem chloru

Woda w SUW Filtry przed wtłoczeniem do sieci poddawana jest dezynfekcji dwutlenkiem chloru. Dawki dezynfekcyjne w analizowanym okresie nie przekraczały 0,4 mg/l, przy wartości średniej na poziomie 0,35 mg/l.

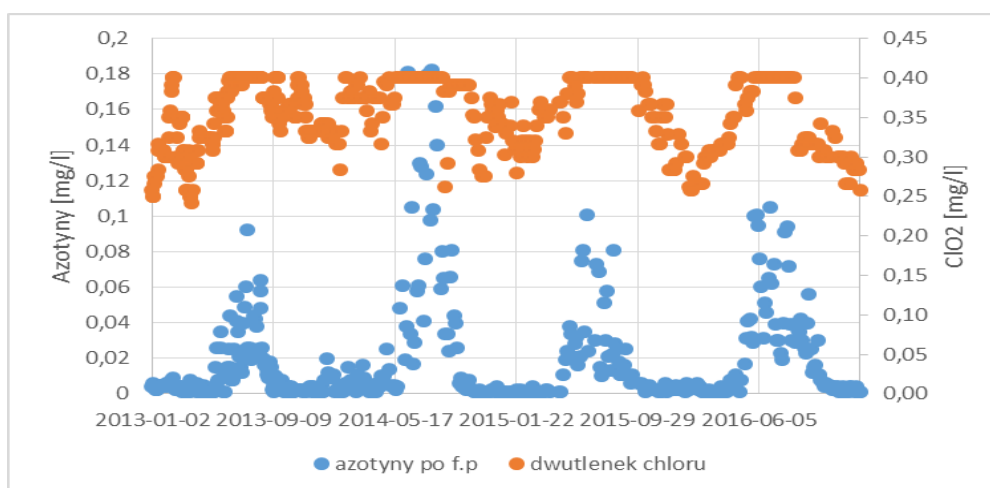
Z uwagi na brak znaczącej zmiany stężenia zarówno RWO jak i absorbancji UV po procesie dezynfekcji, wpływ dezynfekcji, na jakość wody podawanej do sieci, w zakresie przyswajalnego węgla organicznego, będzie można ocenić na podstawie wyników badań kwasów karboksylowych, które zostaną omówione w dalszej części.

Dawki dezynfekcyjne ClO_2 , wynikające z zapotrzebowania wody na dezynfektant zmieniały się w ciągu poszczególnych lat.



Rysunek 74. Zmiana dawki ClO_2 ze zmianą stężenia O_2 w czasie

W omawianym okresie (2013÷2016) najwyższe dawki dezynfekcyjne stosowane były w okresach letnich, kiedy znacząco malało stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie po procesie filtracji powolnej. W tym czasie stwierdzano w wodzie po filtracji powolnej wzrost stężenia azotynów, które zwiększa zapotrzebowanie na dwutlenek chloru. Taka zależność wynika z tego, że powstają warunki redukcyjne i część dwutlenku chloru zużywana jest na utlenianie azotynów. Zależność azotynów od stężenia tlenu w wodzie po filtracji powolnej została przedstawiona wcześniej (rysunek 55). Zmiany dawki dwutlenku chloru i azotynów przedstawia również wykres poniżej.



Rysunek 75. Zmiany dawki ClO_2 i azotynów w badanym okresie

Wyraźnie widać, że taka zależność powtarza się każdego roku w okresie letnim, kiedy spada stężenie tlenu w wodzie oraz intensyfikują się procesy biologicznego utleniania materii

organicznej. Dlatego też, żeby ograniczyć to niepożądane zjawisko, należy zweryfikować działanie systemu natleniania wody przed procesem filtracji powolnej, w celu poprawy efektywności jego działania.

Należy również zwrócić uwagę, że w wodzie uzdatnionej tłocznej do systemu dystrybucyjnego, w okresach, kiedy temperatura przekracza 20°C, zwiększa się zużycie środka dezynfekcyjnego, co jest związane z reakcją ClO_2 z NO_2^- , w wyniku, której na utlenienie 0,1 mg NO_2^- zużywane jest 0,125 mg ClO_2 .

Ponadto zbyt wysoka zawartość przyswajalnego węgla organicznego w wodzie poddawanej dezynfekcji, powoduje w tak rozległym systemie dystrybucyjnym jak strefa zasilania SUW Filtry, wtórny rozwój bakterii. Brak stabilności biologicznej wody tłocznej do sieci wodociągowej został opisany w wielu pracach [26,30, 31,33,37,38,90].

W dalszej części pracy zostaną przeanalizowane wyniki badań monitoringowych prowadzonych w wybranych punktach sieci wodociągowej, w strefie zasilania SUW Filtry.

5.6. Jakość wody w sieci

Sieć dystrybucyjna aglomeracji warszawskiej z uwagi na ponad 130 letnią działalność przedsiębiorstwa jest bardzo zróżnicowana wiekowo, a także materiałowo. Sieć wodociągowa w aglomeracji warszawskiej zbudowana jest z żeliwa szarego, stali oraz żeliwa sferoidalnego (stosowanego od 20 lat). Udział innych materiałów np. PE jest znikomy, w strukturze wiekowej duży udział to sieci, które mają powyżej 50 lat (powyżej 20%). Dodatkowo niskie prędkości wody w sieci są czynnikami sprzyjającymi intensyfikacji procesu korozji. Zjawisko korozji w sieci wodociągowej dla poszczególnych stref zasilania w aglomeracji warszawskiej, było przedmiotem badań [68,134] w latach wcześniejszych – 2006 i 2009 do 2011 roku.

Zgodnie z wymaganiami rozporządzenia [80] woda dostarczana odbiorcom jest regularnie kontrolowana w wyznaczonych punktach rozmieszczonych w całym układzie dystrybucyjnych. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w m. st. Warszawie S.A. prowadzi monitoring jakości wody w sieci miejskiej łącznie w 80 punktach, przy czym na terenie Warszawy w 72 punktach, a na terenie Pasma Pruszkowskiego w 8 punktach. Wytypowane punkty kontroli jakości wody uwzględniają przeciętne warunki pracy sieci wodociągowej, a także miejsca potencjalnie niekorzystne (topografia terenu, układ sieci wodociągowej,

warunki hydrauliczne pracy sieci, itp.). Pomiary jakości wody w sieci, realizowane regularnie wskazują na problem pogorszenia jakości wody w drodze do odbiorców usług.

W strefie zasilania SUW Filtry są 32 punkty monitoringu: 24 na terenie Warszawy i 8 na terenie Pasma Pruszkowskiego. Badania jakości wody prowadzone są z częstotliwością raz na miesiąc w zakresie monitoringu kontrolnego. Na potrzeby niniejszej pracy przeprowadzona została analiza wyników badań parametrów niezbędnych do oceny stabilności biologicznej dystrybuowanej wody. Wybrane parametry jakości wody to: mętność, barwa, jon amonowy, pozostałość środka dezynfekcyjnego i żelazo, bakterie w 22°C.

Do oceny jakości wody i jej stabilności wybrane zostały wyniki badań z czterech punktów monitoringowych. Dwa punkty zlokalizowane są w Warszawie w odległości punkt nr 1 - 7 km i punkt nr 2 - 13 km od SUW Filtry, pozostałe dwa zlokalizowane są, poza Warszawą w Paśmie Pruszkowskim, punkt nr 3 – 14 km i punkt nr 4 - 20 km, najdalszy od SUW Filtry. Wyniki badań z monitoringu dla zobrazowania różnic, w jakości wody, zostały zestawione w tabeli 25.

Tabela 25. Jakość wody na wyjściu ze stacji i w punktach monitoringu w latach 2013÷2016

Punkt monitoringu	Parametr - Wartość	Mikroorg. w 22°C	Mętność	pH	Tlen	Jon amonowy	Azotyny	Azotany	Dwutl. chloru	Żelazo
SUW Filtry	średnia	1	0,11	7,25	7,25	0,01	0,00	6,34	0,095	0,01
	maksimum	15	0,29	7,68	15,9	0,24	0,006	14,2	0,18	0,013
	minimum	0	0,06	6,92	1,7	0,005	0	0,70	0,01	0
1	średnia	3	0,27	7,26	7,61	0,01	0,01	5,71	0,02	0,08
	maksimum	22	0,84	7,66	17,2	0,03	0,02	6,6	0,09	0,19
	minimum	0	0,1	6,87	1,6	0,005	0,001	4,7	0,01	0,019
2	średnia	22	0,23	7,30	7,03	0,01	0,01	3,99	0,01	0,09
	maksimum	170	0,72	7,74	15,4	0,1	0,0205	6,6	0,06	0,2
	minimum	0	0,1	6,9	1,8	0,005	0,001	1,85	0,01	0,01
3	średnia	22	0,41	7,28	8,25	0,01	0,00	8,14	0,01	0,08
	maksimum	92	0,97	7,59	14,6	0,19	0,002	10	0,01	0,26
	minimum	0	0,11	6,48	2,1	0,005	0,001	6,73	0,01	0,01
4	średnia	19	0,67	7,37	6,98	0,01	0,00	4,32	0,01	0,12
	maksimum	92	0,98	7,75	13,8	0,13	0,0205	10,4	0,01	0,34
	minimum	0	0,27	7,13	0,95	0,005	0,001	1,11	0,01	0,01

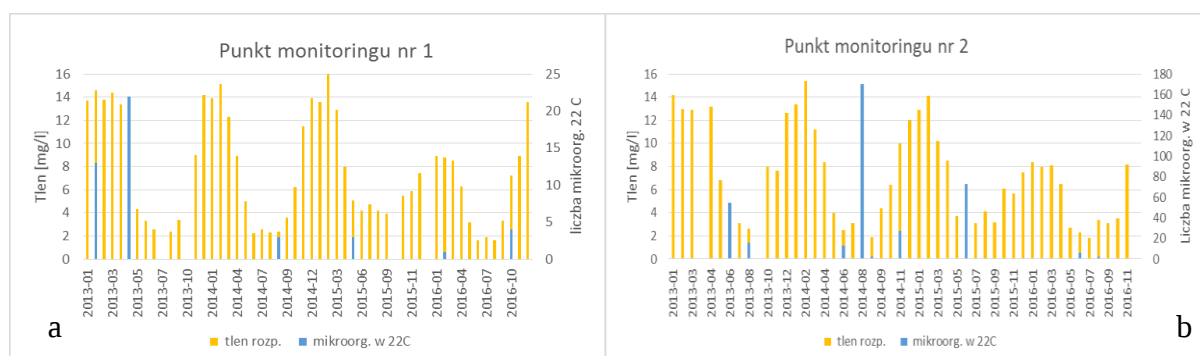
Woda tłoczona do sieci z SUW Filtry, po dezynfekcji, ma mętność średnią 0,11 NTU, a żelazo poniżej granicy oznaczalności. Zawartość wolnego dwutlenku chloru wynosi średnio 0,095 mg/l i maksymalna liczba bakterii psychrofilnych 15 jtk/ml. Woda uzdatniona w SUW Filtry, z uwagi na proces koagulacji, mimo korekty po koagulacji przy użyciu wody wapiennej, ma niestabilne pH. Jest to związane z problemami eksploatacyjnymi związanymi

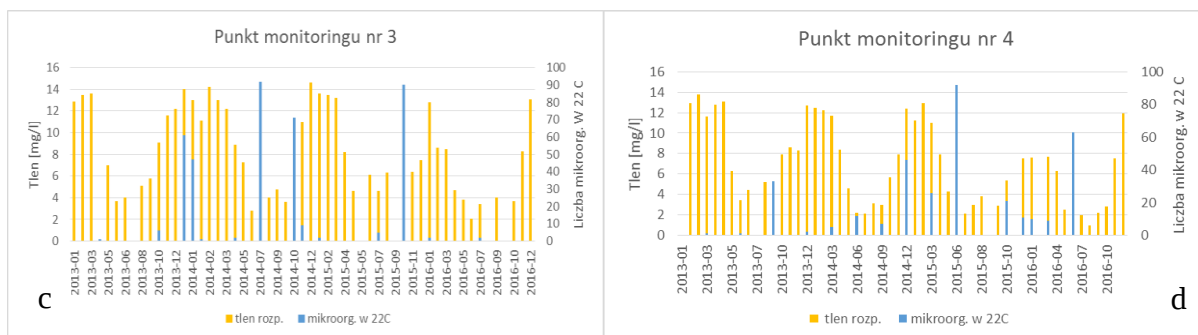
z dozowaniem wody wapiennej (następuje wytrącanie węglanu wapnia na filtrach pospiesznych piaskowych). Dlatego też zakres pH wody uzdatnionej w analizowanym okresie wahał się w zakresie od 6,92 do 7,68. Jakość wody w punktach monitoringu ulega pogorszeniu w zakresie żelaza oraz liczby bakterii oznaczanych w 22°C. Należy zwrócić uwagę na to, że w każdym analizowanym punkcie monitoringu stwierdzono obecność bakterii psychrofilnych, ale w punkcie zlokalizowanym najbliżej SUW Filtry, liczba bakterii zarówno w wartościach średnich, jak i maksymalnych była na takim samym poziomie, jak na wyjściu ze stacji. W wartościach maksymalnych w punktach 3 i 4 na granicy normy – 92 jtk/ml, a także powyżej normy punkt 2 – 170 jtk/ml. Wzrost liczby bakterii w systemie dystrybucji stymuluje PWO zawarty w wodzie wtłaczanej do systemu, ale również utlenione formy żelaza i siarki pochodzące z osadów korozyjnych [135,136]. Jak już wcześniej wspomniano (*rozdział 2.3.2*), o rozwoju bakterii psychrofilnych w wodzie, w sieci może także decydować biologicznie przyswajalny fosfor [10,11,12]. Tłoczenie do systemu dystrybucyjnego wody niestabilnej biologicznie sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, które tworzą biofilm na ściankach rur i na powierzchni osadów korozyjnych.

5.6.1. Analiza zmian poszczególnych parametrów w punktach monitoringu

5.6.1.1. Bakterie w punktach monitoringu

Zmiany liczby bakterii w poszczególnych punktach monitoringu zostały przeanalizowane pod kątem zależności od ilości tlenu obecnego w wodzie oraz obecności dwutlenku chloru, czyli środka dezynfekcyjnego w dystrybuowanej wodzie. Wyniki analiz przedstawione zostały na wykresach.



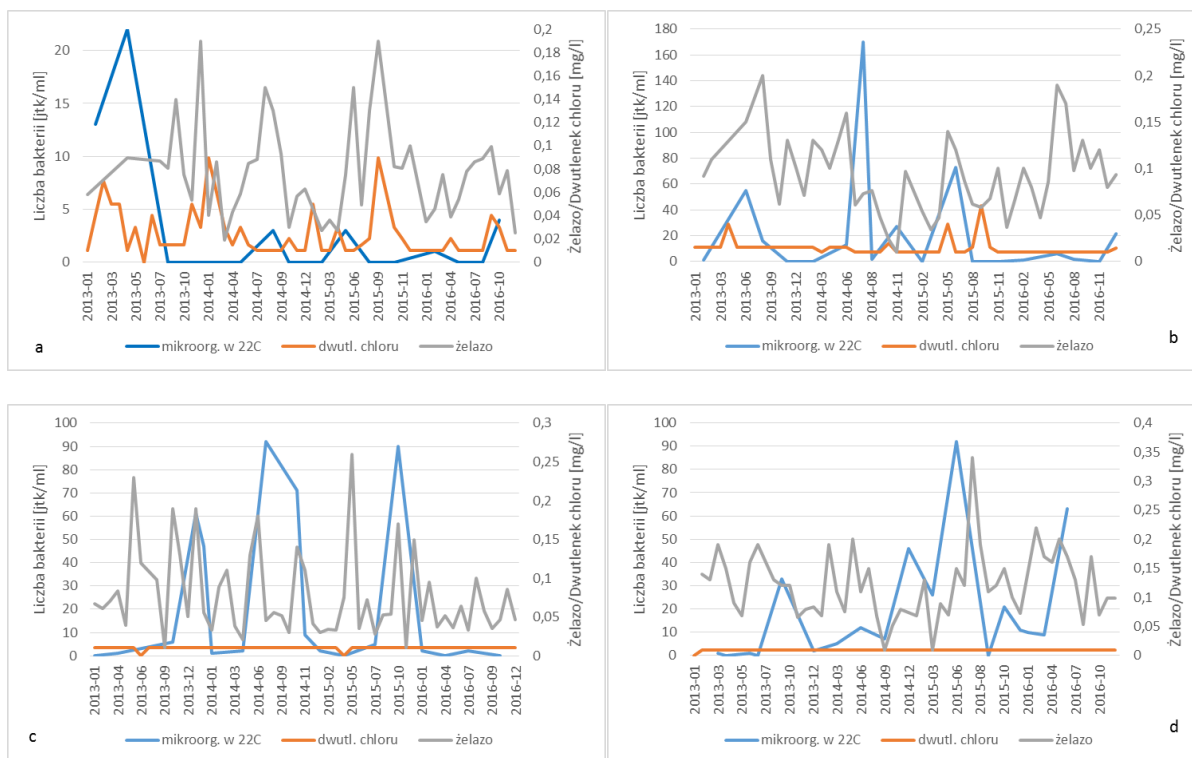


Rysunek 76 a,b,c,d. Bakterie i tlen w wodzie w punktach monitoringu

Widoczne są zmiany jakości wody w zakresie obecności mikroorganizmów w wodzie, w sieci. Wzrost liczby bakterii w punktach 2, 3 i 4 odnotowany został w 2014, 2015 i 2016 roku latem, jednocześnie w tych okresach stwierdzono ubytki tlenu w wodzie. Minimalny poziom tlenu we wszystkich punktach monitoringu wynosił poniżej 2 mg/l, a punkcie nr 4, w 2016 roku stężenie tlenu było nawet poniżej 1 mg/l. Jednak należy zwrócić uwagę, że wzrost liczby bakterii nie jest prawidłowością powtarzającą się, co roku, w każdym punkcie monitoringu. W punkcie monitoringu zlokalizowanym najbliżej SUW Filtry, mimo okresowych spadków stężenia tlenu w wodzie nie stwierdzono nadmiernego rozwoju mikroorganizmów. Może to się wiązać z krótkim czasem przebywania wody w sieci do 24 godzin, a tym samym szybką wymianą wody w przewodzie, na którym zlokalizowany jest punkt monitoringu. Biorąc pod uwagę zawartość materii organicznej zawartej w wodzie tłoczonej do sieci – RWO 2,3 mg/l oraz znaczną korozję przewodów wodociągowych należy mieć na uwadze, że pogorszenie jakości wody i nadmierny rozwój flory bakteryjnej będzie zjawiskiem powtarzającym się regularnie w okresach wysokich temperatur. Należy zwrócić uwagę, że zasiedlanie sieci wodociągowej różnymi rodzajami bakterii stwierdzono również w przypadkach, kiedy woda uzdatniona nie jest dezynfekowana chemicznie [137].

Materiały, z jakich wykonana jest sieć wodociągowa, głównie żeliwo szare i stal, są podatne na korozję, a w konsekwencji zanik środka dezynfekcyjnego w systemie dystrybucyjnym, a także pogorszeniem parametrów wody w sieci. Nie bez znaczenia jest również jakość wody tłoczonej do sieci np. zawartość materii organicznej w postaci PWO i BRWO oraz temperatura [33,34,37,38,68,122,123,125,134,136].

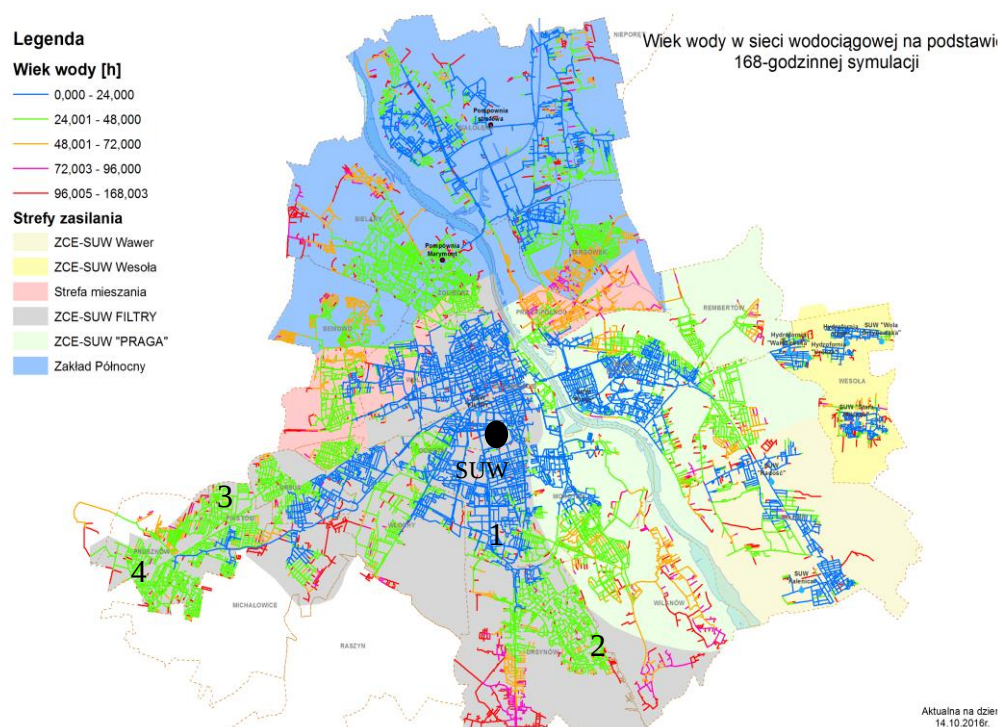
Dlatego też, w dalszej kolejności na potrzeby niniejszej pracy, sprawdzone zostały zależności rozwoju bakterii od zawartości wolnego dezynfektanta oraz od stężenia żelaza ogólnego.



Rysunek 77. Zmienność liczby bakterii, Fe_{og} i ClO_2 w funkcji czasu, w punktach monitoringu Z uwagi na to, że badania jakości wody, w zakresie parametrów chemicznych w punktach monitoringu wykonywane są z częstotliwością raz na miesiąc, a w zakresie mikrobiologicznym raz na kwartał nie jest możliwe sprawdzenie korelacji pomiędzy parametrami. Dlatego też wyniki zostały przedstawione na wykresach w funkcji czasu. W punkcie monitoringowym nr 1 przez cały analizowany okres utrzymywała się najlepsza jakość wody, zarówno w zakresie mikrobiologicznym jak i żelaza, wartość maksymalna Fe_{og} – na granicy normy, a wartość średnia z analizowanego okresu 0,08 mg/l. Należy podkreślić, że w punkcie monitoringu nr 2 jakość wody, w zakresie analizowanych parametrów nie była znacząco gorsza niż w pierwszym punkcie. Średnia wartość żelaza 0,09 mg/l, wzrosła o 0,01 mg/l, od średniego stężenia żelaza w pierwszym punkcie. Wzrost stężenia żelaza w wodzie w sieci wodociągowej wiąże się z procesami korozyjnymi materiałów wykorzystywanych do budowy sieci [68,122,125, 134-136].

Zwraca uwagę znaczące pogorszenie jakości wody w punktach monitoringu nr 3 i nr 4. W tych punktach żelazo ogólne w wartościach maksymalnych przekraczało wartość dopuszczalną 0,2 mg/l, a stężenie wolnego dwutlenku chloru było na granicy oznaczalności. Istotne jest to, że punkt monitoringu nr 3 jest w podobnej odległości od SUW Filtry jak punkt nr 2.

Dlatego też należy wziąć pod uwagę jeszcze inne czynniki mogące wpływać na jakość wody w tych punktach np. czas przebywania wody w systemie wodociągowym.



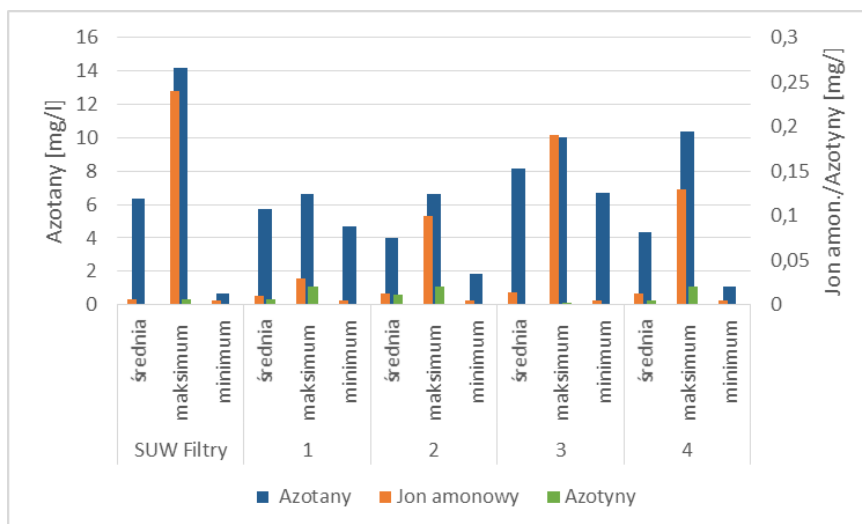
Rysunek 78. Wiek wody w strefie zasilania SUW Filtry (stan na 14.10.2016 r.)

Mapa obrazująca wiek wody w strefie zasilania SUW Filtry pozwala na wyjaśnienie różnic w jakości wody w analizowanych punktach. Punkt monitoringu nr 1 - lokalizacja tego punktu jest na tyle blisko SUW, że czas przebywania wody w sieci nie przekracza 24 godzin. Natomiast pozostałe punkty nr 2, 3 i 4 – ich lokalizacja jest w takiej odległości od SUW Filtry, że czas przebywania wody w sieci wynosi od 24 do 48 godzin. Wyniki badań laboratoryjnych, prowadzonych w ramach monitoringu jakości wody w sieci wykazały, że woda tłoczona do sieci z SUW Filtry nie jest stabilna biologicznie. Dzięki symulacji wieku wody w sieci dystrybucyjnej SUW Filtry stwierdzono, że w punktach, w których czas przebywania wody przekracza 24 godziny dochodzi do zaniku środka dezynfekcyjnego i nadmiernego rozwoju bakterii. Podobnie w [137] stwierdzono, że wzrost liczby komórek bakteryjnych można najlepiej powiązać z czasem retencji wody w sieci. Chociaż autor zauważył, że nie jest to prawidłowością, dla każdego punktu monitoringu z długim czasem przebywania wody w sieci. Należy mieć na uwadze, że na incydenty nadmiernego rozwoju bakterii w sieci wodociągowej mają wpływ również zdarzenia awaryjne.

5.6.1.2. Mętność, jon amonowy i pH wody w punktach monitoringu

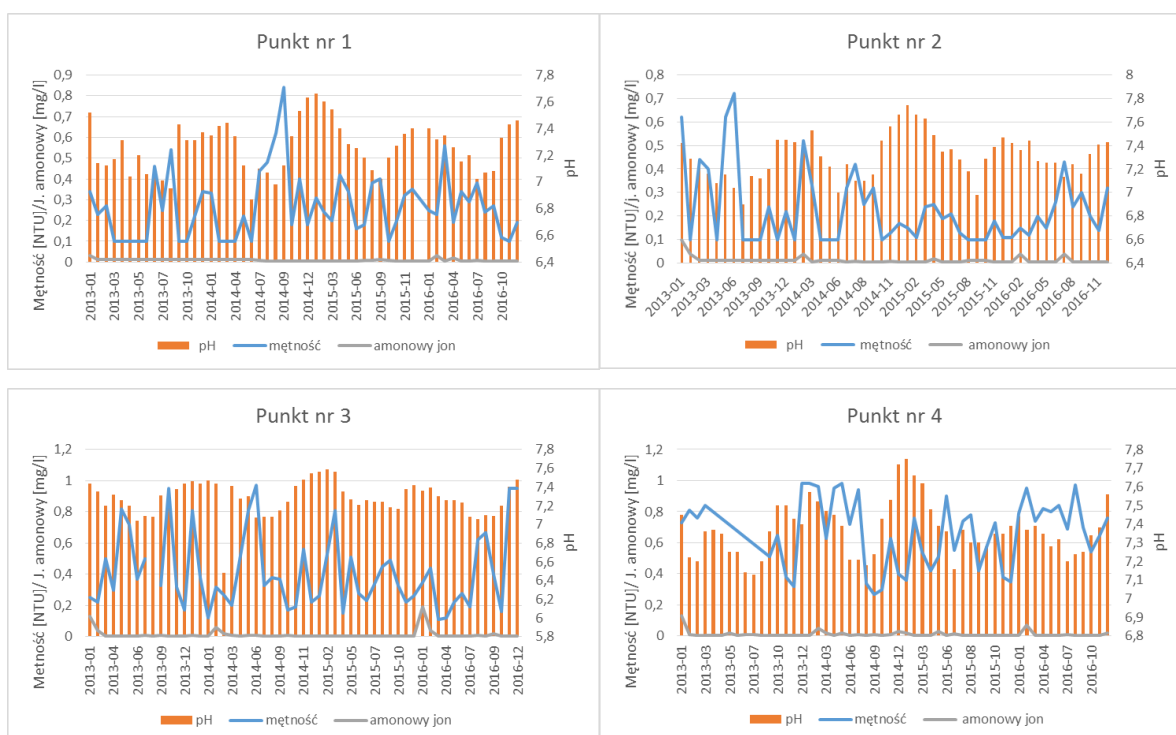
Zmiany jakości wody w sieci stwierdzono również w przypadku pozostałych parametrów chemicznych wody, mających znaczenie dla oceny stabilności wody. Podobne wyniki raportowano już wcześniej [68,134]. Mętność jest parametrem, który jest dobrze skorelowany z zawartością żelaza i pośrednio świadczy o procesach korozyjnych zachodzących w sieci [135,136]. Pomimo tego, że mętność wody w analizowanym okresie, w punktach monitoringu nie przekraczała wartości dopuszczalnych tj. 1 NTU, to jednak stwierdzono znaczny wzrost w stosunku do mętności wody tłoczonej do sieci wodociągowej. Średnia wartość mętności wody uzdatnionej to 0,11 NTU, a najdalszym punkcie monitoringu nr 4 mętność średnia wynosiła 0,67 NTU. Wartość maksymalna mętności to 0,98 NTU, wzrost mętności jest najprawdopodobniej związany zarówno ze wzrostem żelaza w badanej wodzie jak i mikroorganizmów.

Analizowano również zmiany stężeń poszczególnych form azotu, jak również pH wody. Stwierdzono, że azotyny w wodzie, w sieci, podobnie jak i w wodzie wychodzącej ze stacji uzdatniania występowały w śladowych ilościach. Należy jednak zwrócić uwagę, że wartość maksymalna w wodzie uzdatnionej w analizowanym okresie wyniosła 0,006 mg/l, a wartość maksymalna w wodzie w punktach monitoringu 1, 2 i 4 wynosiła 0,02 mg/l, jest to ponad trzykrotny wzrost. Stężenie azotanów zmienia się w cyklu rocznym wraz ze zmianą temperatury, a wartości maksymalne stężenia azotanów na wyjściu z SUW Filtry były wyższe niż w punktach monitoringowych. Jednocześnie stwierdzono, że okresowo oznaczane są niższe stężenia jonu amonowego w punktach kontroli wody w sieci niż na wyjściu ze stacji. Takie zmiany poszczególnych form azotu potwierdzają brak stabilności wody w sieci wodociągowej. Powyższą analizę potwierdza wykres.



Rysunek 79. Zmiany poszczególnych form azotu na wyjściu z SUW i w punktach monitoringu nr 1,2,3 i 4

Zmiany stężenia poszczególnych form azotu zaobserwowane w punktach monitoringu, a szczególnie pojawiające się azotyny są wskazaniem na niekorzystne procesy zachodzące w sieci dystrybucyjnej. Sprzyjają temu najprawdopodobniej procesy korozyjne zachodzące w sieci.



Rysunek 80. Zmiany mętności, pH i jonu amonowego w punktach monitoringu

Należy również zwrócić uwagę na zmiany odczynu wody w punktach monitoringu, jest to związane z zmianami tego parametru w wodzie tłocznej do sieci, jednak na wykresach

widoczne są również różnice w wartości pH pomiędzy punktami monitoringu. W punkcie monitoringu nr 4 odczyn wahał się pomiędzy 7,73, a 7,13 jednostek. W pozostałych punktach monitoringu okresowo rejestrowano pH poniżej 7. W wodzie tłoczonej do systemu dystrybucyjnego odczyn wody był utrzymywany na poziomie na średnim poziomie 7,25, w analizowanym okresie maksymalna wartość odczynu była na poziomie 7,68, a minimalna na poziomie 6,92. Zmiany odczynu wody na wyjściu ze stacji jak już wcześniej wspomniano (*rozdział 4.6.*) związane są z okresowymi problemami z dozowaniem wody wapiennej do korekty pH, po procesie koagulacji. Ponadto procesy zachodzące w sieci wodociągowej, szczególnie wzrost pH, może świadczyć o zachodzących procesach korozji, co potwierdzono już wcześniej [134].

Analiza procesów zachodzących w sieci dystrybucyjnej zostanie przeprowadzona w dalszej części pracy na podstawie wyników badań z odcinka modelowego. Badano zmiany jakości wody tłoczonej z SUW Filtry do odcinka badawczego, gdzie symulowane były warunki przepływowe i stagnacji wody w sieci.

5.6.2. Proces korozji w sieci dystrybucyjnej

Wyniki badań przeprowadzonych w 2006 roku pokazały intensywny proces korozji żeliwa szarego i stali w przewodach rozbiorczych (do $\varnothing$ 100 mm) m.in. w strefie zasilania SUW Filtry. Jest to istotny problem z uwagi na to, że przewody rozbiorcze z żeliwa szarego stanowią ok 50% w całej strukturze materiałowej sieci wodociągowej. Przewody stalowe mają dużo mniejszy udział w strukturze materiałowej, ale ich stan technicznych jest również poważnym ogniskiem pogorszenia jakości wody w sieci.

Badania wycinków sieci na terenie aglomeracji warszawskiej [68,133] wykazały intensywne procesy korozyjne, które były przyczyną pogorszenia jakości wody. Stwierdzono, że zmiany jakości wody dotyczyły przede wszystkim mętności, żelaza, manganu. Przyczyną tego zjawiska były wody stagnujące w tuberkułach osadów korozyjnych [68] które mieszają się z wodą płynącą siecią. Na wewnętrznych ściankach wycinków rur, pobranych z różnych rejonów miasta stwierdzono znaczne nagromadzenie osadów o różnej charakterystyce. Część osadów była barwy brązowo-czarnej, co mogło wskazywać na obecność magnetytu (Fe_3O_4) i warunki redukcyjne. Natomiast w wycinku przewodu z bezpośredniego sąsiedztwa SUW Filtry stwierdzono osady barwy zielono-żółtej, co mogło świadczyć o obecności uwodnionych

tlenków żelaza - green rust, których struktury są stabilizowane chlorkami, węglanami i siarczanami [135].



Rysunek 81. Zdjęcia wycinków rur z różnym rodzajem osadów

Przedstawione wycinki pochodzą ze strefy zasilania SUW Filtry, pierwsze zdjęcie przedstawia osady, w których najprawdopodobniej dominuje magnetyt. Zdjęcie po prawej stronie to wycinek pobrany z bezpośredniego sąsiedztwa Stacji, dominują osady jasne tzw. green rust.

Wyniki badania osadów korozyjnych w sieci dystrybucyjnej w Warszawie w 2006 roku potwierdziły obserwacje [130] czyli powstawanie w procesie korozji znacznej ilości osadów na wewnętrznych ściankach przewodów od kilku do nawet 40 mm. Osady charakteryzowały się bardzo rozwiniętą powierzchnią tworząc tuberkule, w których stagnuje woda. Wody stagnujące (nadosadowe) były bardzo złej jakości, analizy przeprowadzone w 2006 roku wykazały bardzo wysokie stężenia przede wszystkim żelaza, chlorków i OWO. Wody nadosadowe mogą wpływać na jakość wody płynącej i pogorszenie jej jakości.

W celu ograniczania zjawiska pogorszenia jakości dostarczanej wody regularnie w ramach działań eksploatacyjnych na sieci wodociągowej wykonywane są różne rodzaju płukania – hydropneumatyczne oraz zwykłe odcinków sieci rozbiorczej. Ponadto układ technologiczny SUW Filtry został rozbudowany o proces ozonowania i filtracji na złożu GWA. Analiza wyników badań z lat 2013÷2016 wykazała, że w wodzie uzdatnionej w stosunku do analizy wykonanej w 2006 roku jest ok 1 mg/l mniej węgla organicznego.

5.7. Odcinek badawczy

Odcinek badawczy został uruchomiony w październiku 2012 roku i od stycznia 2013 roku regularnie prowadzone były sesje badawcze raz w miesiącu przez sześć dni. W czasie sesji symulowane były warunki przepływu z minimalną prędkością wody oraz warunki stagnacji od 6 do 72 godzin. Zakres badań został opisany wcześniej (rozdział 4.1.4.1.3.).

5.7.1. Wyniki badań fizyko-chemicznych

W tej grupie parametrów zostały przeanalizowane następujące parametry jakości wody: mętność, tlen, żelazo ogólne i 2+, odczyn pH, jon amonowy oraz zasadowość.

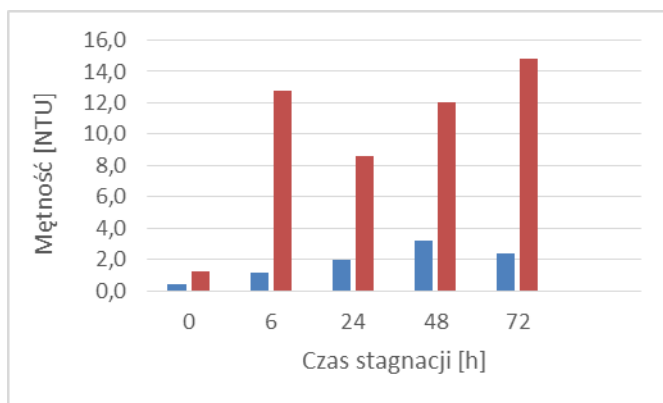
5.7.1.1. Mętność

Analiza zmian mętności wody dopływającej oraz odpływającej z odcinka badawczego wskazuje, że w czasie, kiedy utrzymywany był nawet minimalny przepływ wody, mętność nie wzrastała powyżej wartości dopuszczalnej 1 NTU, średnia wartość w całym okresie badawczym, przy zachowaniu przepływu wody, była na poziomie 0,34 NTU. Jednak w okresach stagnacji mętność wody przekraczała poziom dopuszczalny.

Tabela 26. Mętność w wodzie w czasie stagnacji

Zakres temperatur	Wartości	Mętność
		odpływ
<10	średnia	2,1
	maksimum	12
	minimum	0,42
10 do 20	średnia	2,5
	maksimum	14,8
	minimum	0,13
>20	średnia	1,6
	maksimum	8,6
	minimum	0,3

Zmiany mętności pojawiają się po okresach stagnacji. W okresach stagnacji mętność wody pogarszała się bez względu na temperaturę wody, czynnikiem limitującym był czas stagnacji. Wartości maksymalne w każdym przedziale temperatury, w okresach stagnowania wody, wrastały bardzo znacząco (powyżej 10 NTU), co zostało przedstawione na wykresie.

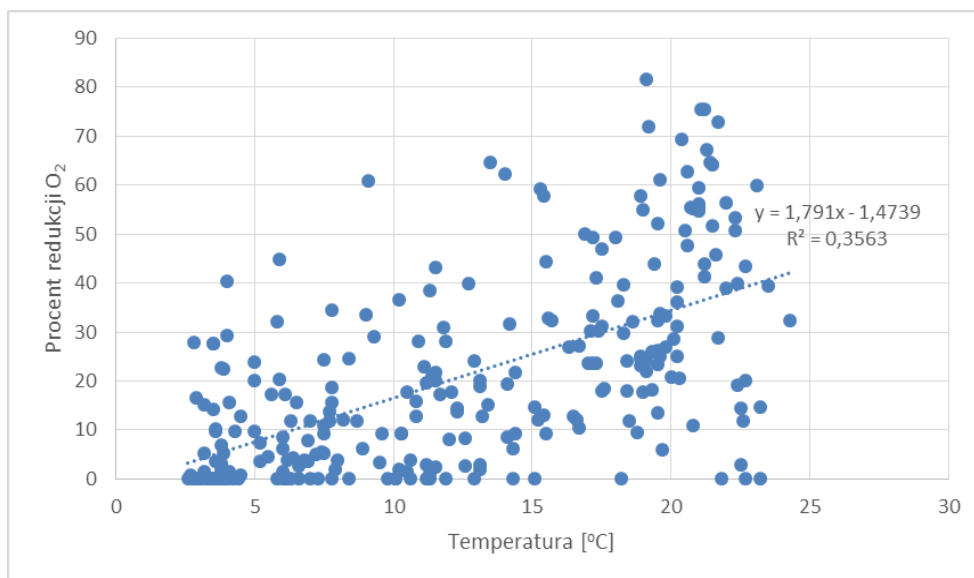


Rysunek 82. Zmiany średniej i maksymalnej wartości mętności w czasie stagnacji

Średnia mętność wody wraz z upływem czasu stagnacji przekracza 3 NTU. Należy podkreślić, że wartości maksymalne były powyżej 10 NTU – 14,8 NTU. Mętność wody mogą powodować m.in. związki Fe^{3+} zawieszone w wodzie. To wskazuje, że stan odcinka badawczego jest zły i procesy korozyjne silnie wpływały na pogorszenie jakości wody. Tego typu zależność została również stwierdzona w warunkach rzeczywistych (*rozdział 4.6.1.2.*) jednak wartości maksymalnie nie były, tak wysokie. Badania symulacyjne przeprowadzone na odcinku pilotowym potwierdzają, że czas przebywania wody w sieci dystrybucyjnej ma kluczowe znaczenie dla utrzymania jakości wody, o czym również donosił [137]. Okresy stagnacji są szczególnie niebezpieczne w przypadku sieci eksploatowanej przez wiele lat.

5.7.1.2. Tlen

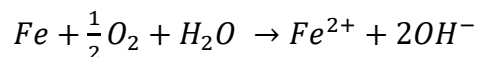
Z uwagi na to, że tlen jest bardzo ważnym czynnikiem limitującym utrzymanie jakości wody w sieci wodociągowej, celem sesji badawczych była m.in. analiza zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.



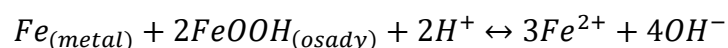
Rysunek 83. Zależność ubytku tlenu od temperatury dla okresów przepływu i stagnacji

Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie dopływającej do odcinka badawczego w całym analizowanym okresie wynosiła średnio 9,3 mg/l, a w zależności od warunków hydrologicznych stężenie tlenu wahało się w granicach 4,1 mg/l do 14,8 mg/l. W czasie przepływu wody przez odcinek pilotowy nie stwierdzono ubytków tlenu, dopiero w czasie stagnacji, następowała redukcja tlenu średnio o 24%. W okresach wysokich temperatur oraz najdłuższej stagnacji redukcja dochodziła, do 82%, co związane było zarówno ze zmniejszeniem rozpuszczalności tlenu w wodzie, wzrostem aktywności mikroorganizmów, a także wzrostem szybkości reakcji utleniania żelaza z osadów korozyjnych. Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie po odcinku badawczym wynosiło średnio 7,5 mg/l, jednak w okresach stagnacji przy wysokich temperaturach minimalne stężenie tlenu w wodzie odpływającej z odcinka badawczego wynosiło 1,3 mg/l. Takie problemy stwierdzono również w punktach monitoringu jakości wody w sieci (punkt nr 4). Redukcja tlenu w okresach stagnacji, szczególnie w okresach wysokich temperatur może skutkować redukcją azotanów do azotynów, będących wynikiem aktywności bakterii denitryfikacyjnych. Podobne reakcje stwierdzono we wszystkich punktach monitoringu jakości wody w sieci, stężenie azotanów w wartościach maksymalnych obniżało się, a oznaczano wyższe stężenia azotynów oraz wzrost liczby bakterii psychrofilnych. Jest to zgodne z [126] gdzie sieć dystrybucyjna została opisana, jako bioreaktor. Dlatego też, w utrzymaniu jakości wody dostarczanej odbiorcom, bardzo ważnym elementem są warunki hydrauliczne i utrzymanie przepływu wody w sieci.

Tlen rozpuszczony w wodzie zużywany jest w czasie procesów biologicznych, ale również do utleniania żelaza uwalnianego z osadów zgodnie z reakcją:



Dodatkowo należy mieć na uwadze, że brak tlenu może powodować wzrost stężenia Fe^{2+} w wyniku reakcji Kuch'a [127,128]:



Dostarczenie tlenu po wznowieniu przepływu wody prowadzi do dalszego utleniania żelaza, co skutkuje wzrostem barwy wody oraz mętności [129].

Biorąc pod uwagę zaobserwowany wzrost stężenia żelaza dwuwartościowego w wodzie po stagnacji, co zostało opisane poniżej, należy stwierdzić, że w odcinku badawczym zachodzą tego typu reakcje. Można przypuszczać, że podobne reakcje zachodzą również w sieci dystrybucyjnej. Korozja jest zjawiskiem, które dotyczy w głównej mierze sieci wodociągowych wykonanych z żeliwa szarego i stali. Najczęściej rozróżnia się korozję elektrochemiczną i biologiczną [3,135,136]. W przypadku rozległych systemów dystrybucyjnych, zbudowanych z różnych materiałów i w różnych warunkach hydraulicznych, procesy korozyjne są wypadkową obydwu rodzajów korozji. Dlatego kluczowym zadaniem eksploatacyjnym przedsiębiorstw wodociągowych jest ograniczenie wpływu procesów korozyjnych na jakość dostarczanej wody. Należy to realizować dwutorowo, poprzez jak najlepsze usuwanie łatwo przyswajalnej materii organicznej w celu ograniczenia rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej oraz utrzymanie przepływu wody w sieci.

5.7.1.3. Żelazo

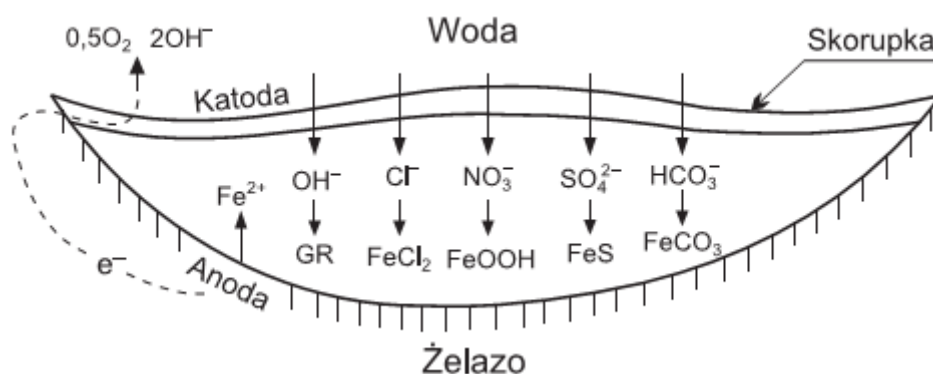
Analiza zmian jakości wody odpływającej z odcinka badawczego szczególnie po okresach stagnacji wskazuje na silny wpływ procesów korozyjnych w odcinku. Wzrost stężenia żelaza ogólnego i żelaza (II) wskazuje, że proces wtórnego zanieczyszczenia wody przebiega bardzo intensywnie w okresach stagnacji wody.

Tabela 27. Żelazo ogólne i dwuwartościowe w wodzie

Wartości	Fe og. [mg/l]		Fe 2+ [mg/l]	
	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ
średnia	0,04	0,40	0,01	0,15
maksimum	0,2	3,6	0,04	2,2
minimum	0,01	0,02	0,01	0,01

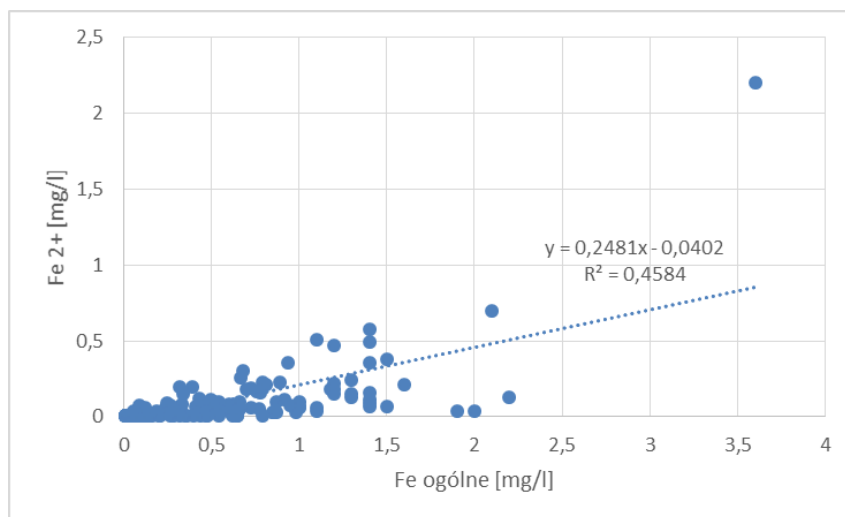
W wodzie dopływającej do odcinka badawczego średnie stężenie żelaza ogólnego utrzymywało się na poziomie 0,04 mg/l, znacznie poniżej dopuszczalnych wartości (0,2 mg/l). Stężenie Fe^{2+} w wodzie dopływającej było poniżej granicy oznaczalności. Stężenia żelaza ogólnego i dwuwartościowego, w stosunku do wartości średnich, w wodzie odpływającej z odcinka badawczego wzrastały średnio 10-cio krotnie w przypadku Fe_{og} i 15-to krotnie w przypadku Fe^{2+} . Wartości maksymalne w okresach stagnacji, przekraczają 1 mg/l, to potwierdza, intensyfikację procesów korozyjnych w czasie stagnacji wody. Intensywność wtórnego zanieczyszczenia wody produktami korozji zależy od ilości zdeponowanych w przewodach osadów, a także od średnicy przewodu. W przewodach o mniejszej średnicy ($\varnothing 100\text{-}200$ mm) stosunek masy osadów do objętości wody w przewodzie jest większy niż w przewodach o większych średnicach [134].

Strukturę osadów korozyjnych przedstawiono w pracy [135].



Rysunek 84. Osady korozyjne z różnymi formami żelaza na podstawie [135]

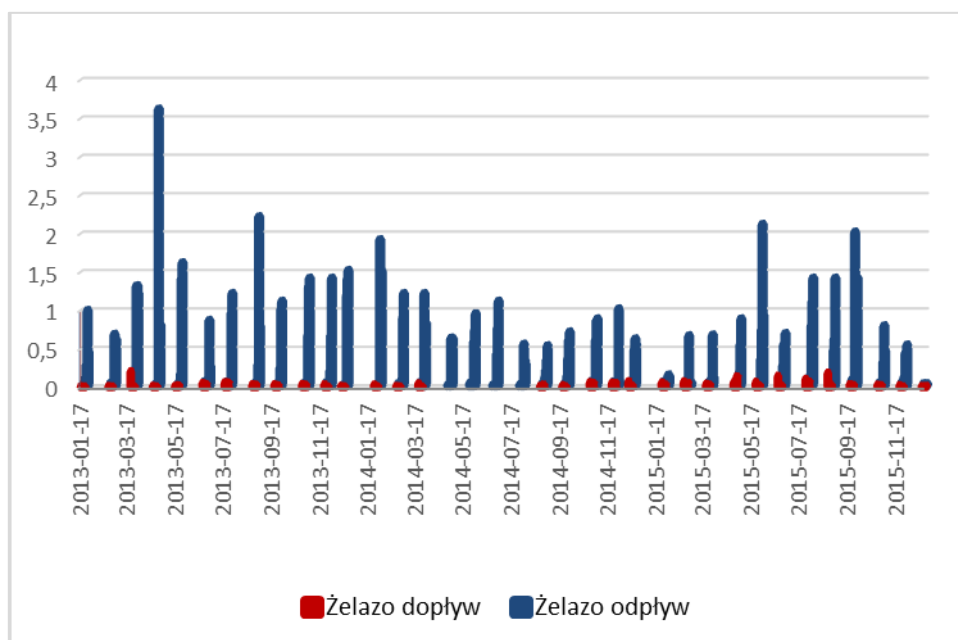
Pogorszenie jakości wody, głównie jest obserwowane w przewodach rozbiórczych o małych średnicach [126,134]. To potwierdzają również wyniki badań własnych laboratoryjnych i z monitoringu on-line podstawowego parametru jakim jest mętność z przewodów magistralnych (powyżej $\varnothing 300$ mm). W magistralach nie obserwuje się pogorszenia mętności wody, tak jak to stwierdza się w przewodach rozbiórczych.



Rysunek 85. Zależność Fe^{2+} i Fe ogólnego w czasie stagnacji

Wykres pokazuje zależność wzrostu Fe^{2+} od wzrostu $\text{Fe}_{\text{og.}}$, ponadto zależność ta pokazuje, że prawie 25% żelaza ogólnego to żelazo na drugim stopniu utleniania. Biorąc po uwagę, że w wodzie dopływającej do odcinka badawczego $\text{Fe}_{\text{og.}}$ oznaczano w bardzo niskich stężeniach (0,05 mg/l) a Fe^{2+} jest poniżej granicy oznaczalności, to wyniki z odpływu po okresach stagnacji świadczą o bardzo intensywnie przebiegających procesach korozji.

Zmiany zawartości żelaza ogólnego w wodzie dopływającej i odpływającej pokazane zostały na kolejnym wykresie.



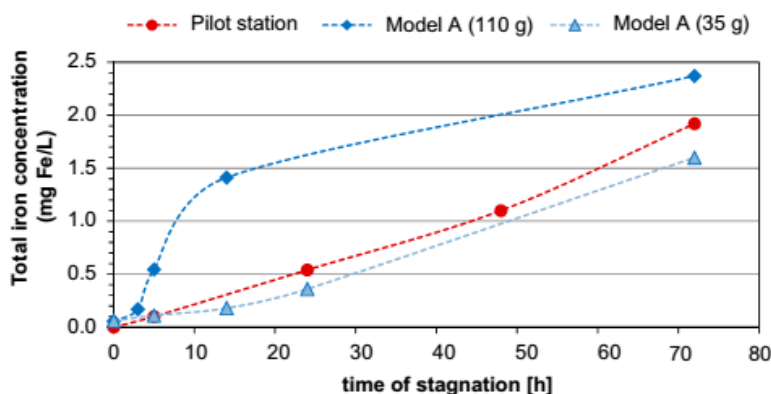
Rysunek 86. Zmiany stężenia żelaza w wodzie w kolejnych sesjach badawczych

Od początku eksperymentu na odcinku badawczym widoczny był wysoki wzrost poziomu żelaza ogólnego w czasie okresów stagnacji niezależnie od temperatury wody. W czasie sesji badawczych okresy stagnacji symulowane były do 72 godzin, a próbki wody do badań pobierane – pierwsza po 6 godzinach stagnacji, a kolejne po 24, 48 i 72 godzinach. Największy wzrost rejestrowano po 72 godzinach. Podobne wyniki uzyskano w badaniach modelowych [125,130]. Wzrost stężenia Fe^{2+} , które może reagować ze środkiem dezynfekcyjnym zwiększa ryzyko rozwoju bakterii.

Tabela 28. Wartości żelaza w wodzie po okresach stagnacji

Wartość / paramet	6 h stagnacji		24 h stagnacji		48 h stagnacji		72 h stagnacji	
	Żelazo	Żelazo +2	Żelazo	Żelazo +2	Żelazo	Żelazo +2	Żelazo	Żelazo +2
średnia	0,14	0,01	0,57	0,12	0,81	0,12	0,84	0,16
maksimum	2	0,041	3,6	2,2	2,2	0,7	1,6	0,51
minimum	0,01	0,01	0,054	0,01	0,044	0,01	0,036	0,01

Po 6 godzinach stagnacji stwierdzano wzrost wartości żelaza, jednak w wartościach średnich dopuszczalny poziom dla wody przeznaczonej do spożycia nie był przekroczony. Jednak już po 24 godzinnej stagnacji stężenie Fe ogólnego wzrastało w wartościach średnich czterokrotnie. Fe^{2+} nie jest normowane w rozporządzeniu [80] a monitorowanie tego parametru ma znaczenie w ocenie procesu korozji.



Rysunek 87. Wzrost żelaza ogólnego w czasie stagnacji [125]

Podobne zmiany zawartości żelaza w wodzie w czasie stagnacji zostały stwierdzone przez [125]. Badania modelowe symulujące stagnację wody również do 72 h, prowadzone były na modelu z opilkami żelaza pobranymi z wycinka rury żeliwnej oraz na stacji pilotowej. Wyniki badań pokazały wzrost stężenia Fe ogólnego w czasie stagnacji, co przedstawia wykres [125] Badania na odcinku pilotowym w SUW Filtry przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy potwierdziły wzrost stężenia żelaza ogólnego w wodzie po stagnacji. W odcinku

badawczym symulowane okresy stagnacji, nawet do 72 godzin, były zaplanowane w celu sprawdzenia, jakie są konsekwencje braku biologicznej stabilności wody. Dodatkowo ważna też była możliwość oceny jak wydłużanie czasu stagnacji wpływa na przebieg procesów wtórnego zanieczyszczenia wody. W rzeczywistych systemach dystrybucji najczęściej mamy do czynienia z 24 do 48 godzin czasem przebywania wody w sieci.

5.7.1.4. Odczyn pH

Odczyn wody tłoczonyj do sieci zmienia się z uwagi na problem z korektą pH po procesie koagulacji wody, w czasie uzdatniania wody w SUW Filtry. Jednak zmiany odczynu wody dopływającej do odcinka badawczego w analizowanym okresie (2013÷2015) nie były tak znaczące jak w wodzie odpływającej z odcinka. Dane dotyczące wartości odczynu wody odpływającej z odcinka badawczego zostały zestawione w tabeli.

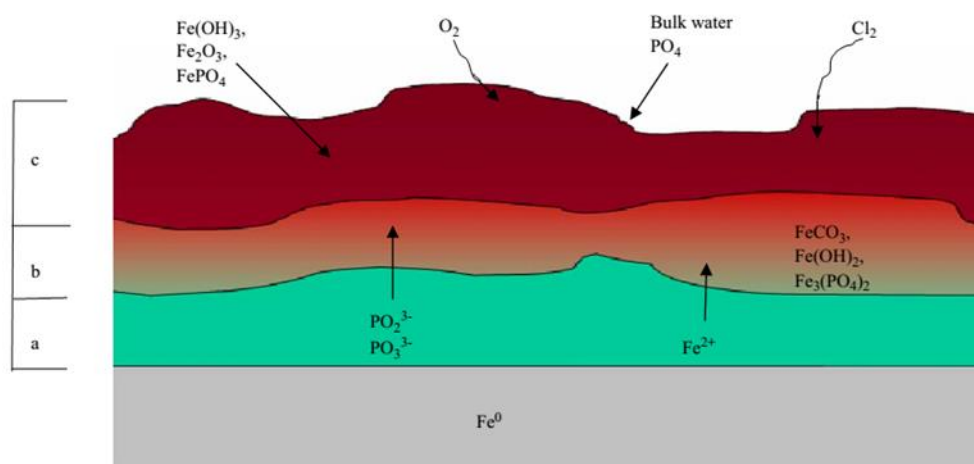
Tabela 29. Wartości odczynu po stagnacji wody w odcinku pilotowym

Wartość / parametr	Dopływ	6 h stagnacji	24 h stagnacji	48 h stagnacji	72 h stagnacji
	Odczyn pH				
średnia	7,38	7,37	7,54	7,69	7,77
maksimum	7,68	7,64	7,9	8,07	8,24
minimum	7	6,9	7,14	7,36	7,29

Wyraźnie widoczny jest wzrost odczynu wody stagnującej, powyżej 24 godzin. W wartościach maksymalnych po 48 i 72 godzinach stagnacji woda ma pH powyżej 8. Na takie zmiany odczynu ma wpływ utlenianie żelaza, równanie opisujące ten mechanizm zostało przedstawione wcześniej. Mechanizm wzrostu odczynu wody w okresie stagnacji potwierdzony został również w pracy [130].

Produkty korozji pojawiające się w wodzie wpływają na pogorszenie jakości dostarczanej przede wszystkim poprzez wzrost mętności i barwy, pogorszenia smaku i zapachu. Należy jednak mieć na uwadze, że oprócz wskaźników organoleptycznych, w przewodach wodociągowych, w których jest zaawansowany proces korozji zachodzi równolegle szereg procesów biochemicznych, które mają wpływ na inne parametry jakości wody. Nagromadzone w sieci wodociągowej osady korozyjne zawierają również bakterie heterotroficzne, które są odpowiedzialne za proces korozji biologicznej [135,136]. Wprowadzana do sieci woda zawierająca znaczne ilości przyswajalnego węgla organicznego promuje procesy korozji biologicznej i nadmierny rozwój flory bakteryjnej. Intensyfikacja procesu korozji w czasie stagnacji oraz zmiana odczynu pH, wpływa na uwalnianie fosforu z rur żeliwnych, który jest

jednym z biogenów niezbędnych do rozwoju bakterii.. Przebieg procesu oraz możliwe ilości uwalnianego do wody fosforu opisano w [16].



Rysunek 88. Uwalnianie fosforu w procesie korozji [16]

Według [16] żeliwo szare zawiera w swoim składzie 0,03-0,2% fosforu, który pod wpływem korozji tego materiału jest uwalniany do wody. Uwalnianie fosforu w czasie procesów korozyjnych przewodów żeliwnych i stalowych wpływa na utratę stabilności biologicznej wody, co zostało potwierdzone w pracach [16,125,130].

Należy zaznaczyć, że w SUW Filtry nie wykonuje się rutynowo pomiarów zawartości P w wodzie uzdatnianej i w sieci. W tym zakresie badana jest jedynie woda powierzchniowa, dlatego w pracy ten parametr nie był analizowany.

5.7.2. Wyniki badań charakteryzujących materię organiczną

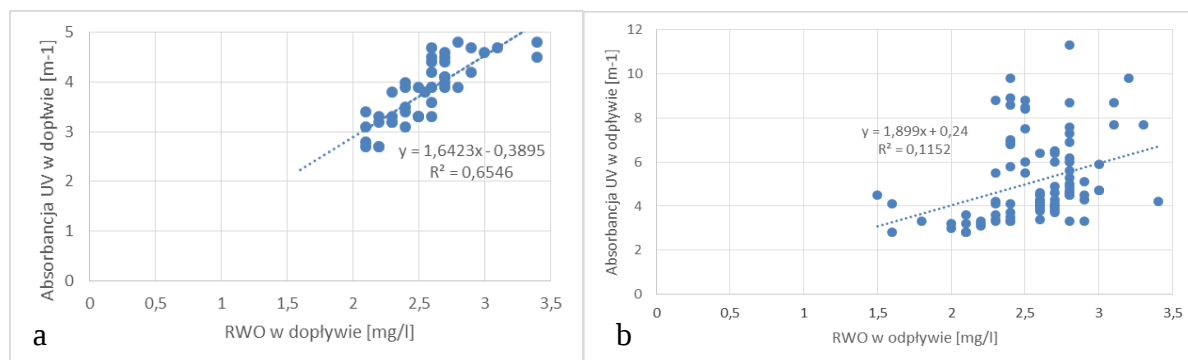
W ramach prowadzonych sesji, badane były parametry obrazujące zawartość materii organicznej w wodzie dopływającej i odpływającej z odcinka badawczego – RWO, barwa i absorbancja UV. Zmiany stężeń tych parametrów zostały zestawione na tle zmian stężenia tlenu w wodzie odpływającej z odcinka.

Tabela 30. Wartości parametrów w różnych zakresach temperatur

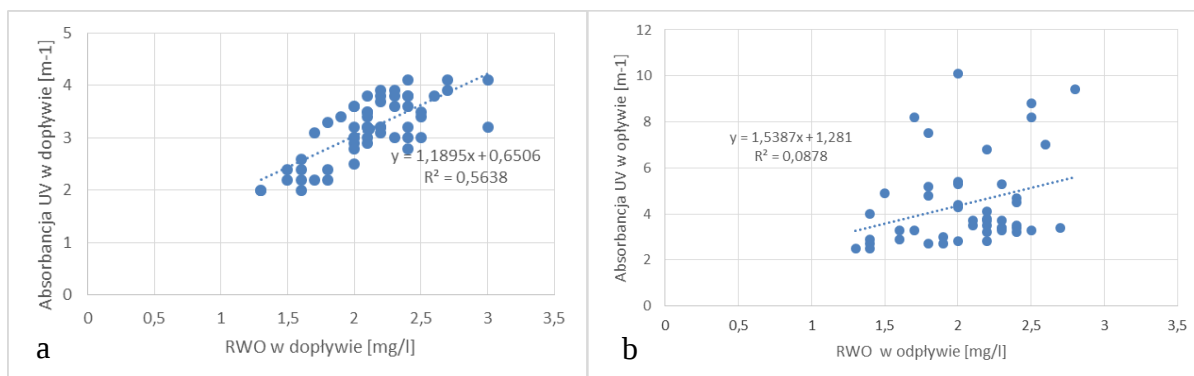
Zakres temperatur	Wartości	Tlen rozpuszczony		Barwa		RWO		Abs. UV	
		dopływ	odpływ	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ
<10	średnia	12,5	11,2	1	1,1	2,5	2,5	3,8	5,1
	maksimum	14,8	15,6	1	4	3,4	3,4	4,8	11,3
	minimum	7,6	4,2	1	1	2,1	1,5	2,7	2,8
10 do 20	średnia	7,9	6,0	1	1,1	2,1	2,2	3,2	4,2
	maksimum	12,5	12,3	2	4	3	3,3	4,1	8,9
	minimum	5	1,3	1	1	1,3	1,3	2	2,1
>20	średnia	6,5	3,8	1	1,2	2,1	2,1	3,2	4,5
	maksimum	8,1	7	3	4	2,5	2,8	4,1	10,1
	minimum	4,1	1,6	1	1	1,4	1,3	2,2	2,5

Zestawie wyników parametrów charakteryzujących zawartość materii organicznej oraz tlenu rozpuszczonego w wodzie pokazuje w całym okresie badawczym (2013÷2015), jak bardzo w przypadku wartości maksymalnych wzrasta, w stosunku do wody napływającej, poziom barwy i absorbancji UV w wodzie odpływającej z odcinka badawczego. Bez względu na przedziały temperaturowe na wartości maksymalne tych parametrów wpływają okresy stagnacji. Należy zwrócić uwagę, że jedynie w przypadku RWO wartości w wodzie odpływającej są praktycznie takie jak w wodzie dopływającej. To może sugerować, że w czasie stagnacji wzrost absorbancji UV oraz barwy powodowany jest procesami korozyjnymi zachodzącymi w przewodach wodociągowych i tym samym wzrostem stężenia żelaza, zarówno Fe_{og} i Fe^{2+} . Potwierdzeniem tego jest również spadek stężenia tlenu w wodzie, szczególnie wyraźny w okresach wyższych temperatur (powyżej 10°C) co również zaobserwowano w punktach monitoringu jakości wody w sieci.

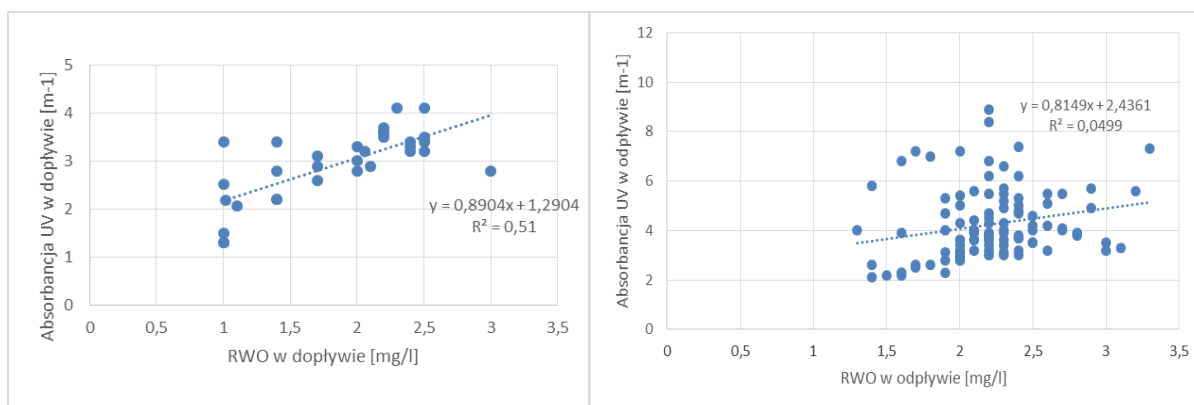
Istotne zmiany dotyczą absorbancji UV. Przedstawione poniżej wykresy dotyczą wody dopływającej do odcinka i wody odpływającej z odcinka pilotowego z uwzględnieniem stagnacji w różnych zakresach temperatur.



Rysunek 89 a,b. Zależność absorbancji UV od RWO w zakresie temperatur do 10°C.



Rysunek 90 a,b. Zależność absorpcji UV od RWO w zakresie temperatur 10 do 20°C.



Rysunek 91 a,b. Zależność absorpcji UV od RWO w zakresie temperatur powyżej 20°C.

Pomiary absorpcji wody i to wpływającej na odcinek badawczy jak i wypływającej z niego zestawiono dla trzech zakresów temperaturowych: $< 10^\circ\text{C}$, $10\text{-}20^\circ\text{C}$ oraz $>20^\circ\text{C}$. Woda zasilająca odcinek badawczy różni się pod względem badanego parametru we wszystkich zakresach temperaturowych: im wyższa temperatura tym słabsza zależność absorpcji od zawartości materii organicznej. Jest to wynik działania procesów uzdatniania wody, a rezultat uzdatniania jest wyraźnie uzależniony od temperatury wody. Generalnie jednak absorpcja wody zasilającej stację pilotową mieści się w podobnym zakresie wielkości dla wszystkich trzech przedziałów temperaturowych (rysunek 89a, 90a i 91a). Absorbancję wód opuszczających odcinek badawczy mierzono zarówno dla wód przepływających przez ten odcinek jak i dla wód po stagnacjach. Obserwowane rezultaty są dość zaskakujące: generalnie stwierdza się istotne podwyższenie wartości absorpcji po odcinku badawczym w okresach stagnacji. W okresach kiedy był utrzymywany przepływ, absorpcja UV nie ulegała zmianie (tabela 31) poniżej. Obserwuje się także znacznie słabszą korelację między wartościami absorpcji UV, a ilością materii organicznej w wodzie odpływającej z odcinka badawczego. Może to być spowodowane umieszczeniem na tych samych wykresach absorpcji dla wód

płynących i wód po stagnacjach. Podobnie jak dla wód zasilających widoczna jest tym słabsza zależność absorbancji od RWO im wyższy jest zakres temperaturowy. W temperaturach $<10^{\circ}\text{C}$ absorbancja UV wody zasilającej wahała się w granicach od ok. 2 do ok. 5 m^{-1} , podczas gdy wody opuszczające stację pilotową wykazują już absorbancje rzędu powyżej 2 aż do ok. 12 m^{-1} . Podobne wielkości obserwowano dla pozostałych zakresów temperaturowych. Czym może być spowodowany wzrost zdolności materii organicznej do absorpcji światła UV?

Odcinek badawczy ma symulować wpływ procesów przebiegających w sieci dystrybucyjnej na jakość wody. Jak to już wykazano uprzednio na jakość wody najsilniej wpływają procesy stagnacji. Podczas stagnacji wody w skorodowanej sieci intensyfikują się procesy korozyjne, ale także materia organiczna może ulegać istotnym przemianom [68]. Przemiany te są najprawdopodobniej związane z wtórnym wzrostem flory bakteryjnej. Znaczny rozwój flory bakteryjnej, w czasie stagnacji może powodować pojawienie się w wodzie rozpuszczalnych produktów pozakomórkowych (SMP), zdefiniowanych jako pula związków organicznych, które są uwalniane do roztworu z metabolizmu substratu i rozkładu biomasy [138-140]. Obecnie stosowanych jest kilka metod badawczych pozwalających na wykazanie obecności SMP. Jak opisano w pracy [140] wiele związków wchodzących w skład SMP należy do grupy związków aromatycznych charakteryzujących się m.in. zdolnością do absorpcji światła. Proponuje się nawet wykorzystanie spektroskopii UV-Vis przy długościach fali $\lambda=250$ i $\lambda=207\text{nm}$ do oznaczania SMP [141].

Dlatego też wydaje się, że znaczny wzrost absorbancji UV w wodzie po stagnacji w odcinku badawczym, można tłumaczyć obecnością SMP w stagnującej wodzie. Szczególnie, że również w czasie stagnacji stwierdzono bardzo duży wzrost flory bakteryjnej co zostało opisane w kolejnym podrozdziale.

Dodatkowo w czasie sesji badawczych, podczas przepływu wody nie stwierdzono zmian dotyczących RWO i absorbancji UV (redukcja czy wzrost). Mogło to być związane z długością odcinka badawczego. W odcinku badawczym nawet przy prędkości $0,05\text{ m/s}$ czas przebywania wody jest bardzo krótki – ok. 20 minut, dlatego nie można się spodziewać zmian poszczególnych wskaźników jakości wody.

Tabela 31. Redukcja materii organicznej w czasie przepływu wody

Temperatura	Redukcja RWO	Redukcja Abs.UV
do 10	0,07	0,00
10 do 20	-0,01	-0,06
pow. 20	0,07	-0,01

Ponadto w odcinku badawczym nie następowały zmiany kierunku przepływu, a przepływ był cały czas utrzymywany bez uderzeń hydraulicznych, dlatego warunki pracy odcinka były bardzo stabilne. Dopiero symulowane okresy stagnacji wskazują na brak stabilności wody i pogorszenie jej jakości. Opisane warunki pracy odcinka badawczego różnią się od rzeczywistej sieci dystrybucyjnej. W rzeczywistych systemach dystrybucyjnych mamy do czynienia z układem przewodów połączonych pierścieniowo i rozgałęźnie. Ponadto ilość wody tłoczona do sieci jest zmienna w ciągu doby i zależy od zapotrzebowania odbiorców. W okresach maksymalnego zapotrzebowania na wodę rano i wieczorem znacząco wzrastają prędkości przepływu, dlatego też pompownie wyjściowe SUW w dzień pracują z wyższym ciśnieniem wody tłoczona niż w nocy. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na pracę sieci są awarie. Układ sieci pierścieniowy ma minimalizować ryzyko związane z brakiem dostawy wody. To jednak powoduje, że okresowo w różnych częściach systemu mogą zmieniać się kierunki przepływu, ponadto w zmieniające się zapotrzebowanie na wodę w różnych porach dnia powoduje lokalnie zmiany prędkości przepływu wody. Takie zmienne warunki mogą powodować naruszenie i odrywanie osadów nagromadzonych w przewodach wodociągowych. Dlatego należy podkreślić, że w rzeczywistym systemie wodociągowym jest więcej czynników niekorzystnie wpływających na zapewnienie jakości dostarczanej wody. W przypadku odcinka pilotowego, na którym prowadzone były sesje badawcze czynnikiem niekorzystnym był czas stagnacji.

W przewodach wodociągowych wykonanych z żeliwa i stali proces korozji może prowadzić do powstawania dużej ilości osadów, co potwierdzają badania przedstawione w pracach [68,130,134]. Zjawisko korozji przewodów wodociągowych, jako czynnik wpływający, na jakość wody, jest od wielu lat przedmiotem badań [13,16,17,125,130]. Dlatego też należy mieć na uwadze, rozważając możliwość rozprowadzania wody bez dezynfekcji chemicznej, stan sieci dystrybucyjnej. Tak jak wskazują [106,108] wiek i stan sieci oraz zastosowane materiały konstrukcyjne są w tym przypadku limitujące.

5.7.3. Wyniki badań mikrobiologicznych

Pogorszenie jakości wody w zakresie parametrów chemicznych wpływa na utratę stabilności biologicznej wody. W ramach badań prowadzonych na odcinku badawczym, wykonane zostały analizy w zakresie liczebności bakterii oznaczanych w 22°C oraz bakterii potencjalnie chorobotwórczych – E. coli, Enterokoki, Gr. Coli i Clostridium perfringens. Badania mikrobiologiczne wykonywane były z taką samą częstotliwością jak i fizykochemiczne.

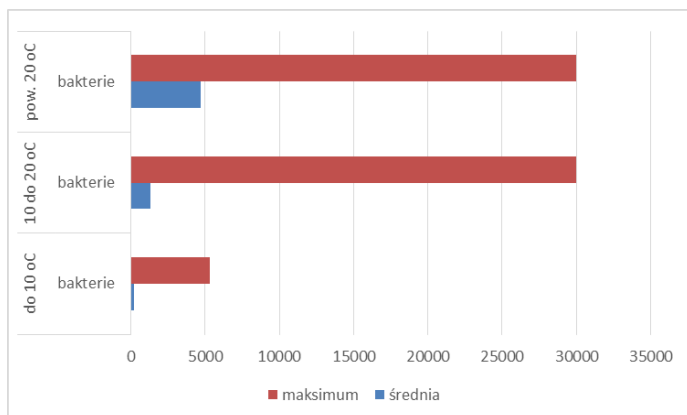
Przez cały okres badań, w żadnej sesji badawczej, w wodzie na odpływie z odcinka badawczego nie stwierdzono obecności żadnych bakterii potencjalnie chorobotwórczych. Dotyczy to zarówno okresów, kiedy był utrzymywany przepływ jak i okresów stagnacji. Bakterie psychrofilne oznaczane w 22°C w czasie, kiedy utrzymywany był nawet minimalny przepływ nie przekraczały dopuszczalnych norm. Należy wskazać, że jedynie w 2015 roku w czasie sesji badawczych w czerwcu, lipcu i sierpniu w wodzie na dopływie do odcinka badawczego stwierdzono podwyższoną liczbę bakterii (VI- 100 jtk, VII – 200 jtk, VIII - 640 jtk) ale nie skutkowało to wzrostem wyniku na odpływie z odcinka badawczego, w wodzie odpływającej z odcinka badawczego oznaczona liczba bakterii była na tym samym poziomie. Jednak w okresach stagnacji liczba bakterii psychrofilnych przekraczała dopuszczalne normy, zestawienie wyników w tabeli.

Tabela 32. Liczba bakterii 22°C i temperatura w okresach stagnacji wody

Parametr	Wartość	6 h stagnacji	24 h stagnacji	48 h stagnacji	72 h stagnacji
Liczba bakterii	średnia	66	1016	3287	6101
	maksimum	1000	19000	30000	30000
	minimum	0,00	1,00	8,00	0
Temperatura	średnia	13,0	12,7	12,7	12,5
	maksimum	23,2	23,5	24,3	23,1
	minimum	2,8	2,6	2,8	2,7

Rozwój bakterii oznaczanych w 22°C następował nawet po okresach 6-cio godzinnej stagnacji do wartości nieakceptowalnych. W czasie dłuższej stagnacji następował dalszy wzrost liczby mikroorganizmów. Wyniki tej części eksperymentu potwierdzają brak stabilności biologicznej tłoczzonej do sieci miejskiej. Wyniki badań wody uzdatnionej analizowane wcześniej wskazują, że PWO oszacowany na podstawie [41] wynosił najprawdopodobniej ok 100 µg/l, dlatego też utrzymanie jakości wody dostarczanej odbiorcom, w tak rozległym systemie dystrybucyjnym,

może być trudne. Czynnikiem niekorzystnie wpływającym jest również stan sieci wodociągowej, z uwagi na wiek i rodzaj materiałów, z których jest wykonana.



Rysunek 92. Rozwój bakterii w różnych przedziałach temperatury w całym okresie badawczym

Na rozwój mikroorganizmów wpływa temperatura, co przedstawiono na wykresie. Wyniki uzyskane podczas sesji badawczych – szczególnie wartości maksymalne w okresach stagnacji potwierdzają, że przy tak wysokim poziomie PWO i temperaturze wody, latem przekraczającej 20°C, nie jest możliwe, utrzymanie stabilności biologicznej wody w strefie zasilania SUW Filtry.

5.8. Analiza kwasów karboksylowych jako jednego z przedstawicieli PWO

Warunkiem utrzymania stabilności biologicznej wody jest utrzymanie odpowiedniego poziomu materii organicznej w postaci łatwo przyswajalnych związków, w wodzie uzdatnionej. Do grupy tych związków należą m.in. kwasy karboksylowe [81,82,83,84]. W ramach rutynowej kontroli, mającej na celu ocenę efektywności procesu uzdatniania wody oraz kontrolę jakości wody dostarczanej odbiorcom, badany jest w wodzie poziom materii organicznej. Jednak parametry charakteryzujące materię organiczną tj. OWO/RWO, absorbancja UV, barwa oraz indeks nadmanganianowy, nie dają odpowiedzi na pytanie ile w wodzie uzdatnionej jest przyswajalnego węgla organicznego i czy woda tłoczona do sieci wodociągowej jest stabilna biologicznie.

Wcześniej przeprowadzona analiza jakości wody na poszczególnych etapach uzdatniania wody wykazała, że woda tłoczona do sieci zawiera średnio 2,3 mg/l RWO (rozdział 5.5.1). Na tej podstawie oraz na wyliczeń przedstawionych przez [39,41] można wnioskować, że w wodzie uzdatnionej w SUW Filtry ok 0,25 mg/l RWO to BRWO, a 100 µg/l PWO.

Ponadto stwierdzono [37,38] że możliwe jest utrzymanie stabilności biologicznej wody, jeżeli PWO nie przekracza 100 µg/l i utrzymywane jest stężenie chloru wolnego na poziomie 0,5 mg/l, warunkiem jest stała temperatura nieprzekraczająca 15°C. Jednak woda z SUW Filtry, to woda powierzchniowa podlegająca sezonowym wahaniom temperatury. W okresie 2013-2016 temperatura wody uzdatnionej zmieniała się od 0°C do ponad 25°C. Stężenie wolnego dwutlenku chloru w tym okresie wynosiło średnio 0,095 mg/l. Biorąc pod uwagę wytyczne przedstawiane w literaturze [33,36,47] dotyczące zawartości PWO w wodzie uzdatnionej, poziomu chloru wolnego oraz temperatury należy stwierdzić, że woda uzdatniona w SUW Filtry, w analizowanym okresie nie była stabilna biologicznie.

Ponadto wyniki uzyskane w ramach monitoringu jakości wody w sieci dystrybucyjnej SUW Filtry potwierdziły, że okresowo występował problem z utrzymaniem jakości wody dostarczanej odbiorcom. Problemy z utrzymaniem jakości wody w sieci mogą być potwierdzeniem braku stabilności biologicznej wody produkowanej w SUW Filtry, ale również mogą świadczyć o stanie sieci dystrybucyjnej i zdarzeniach awaryjnych. Dlatego też w ramach prowadzonych sesji wykonane zostały badania stężeń kwasów karboksylowych w wodzie, które są istotną częścią PWO [72,78,81,82,83,84].

Próbki wody do analizy stężeń kwasów karboksylowych pobierano w czterech punktach: z układu technicznego przed dezynfekcją i po dezynfekcji wody oraz na dopływie i odpływie z odcinka badawczego. Analiza wyników z tych punktów powinna pozwolić odpowiedzieć na pytania:

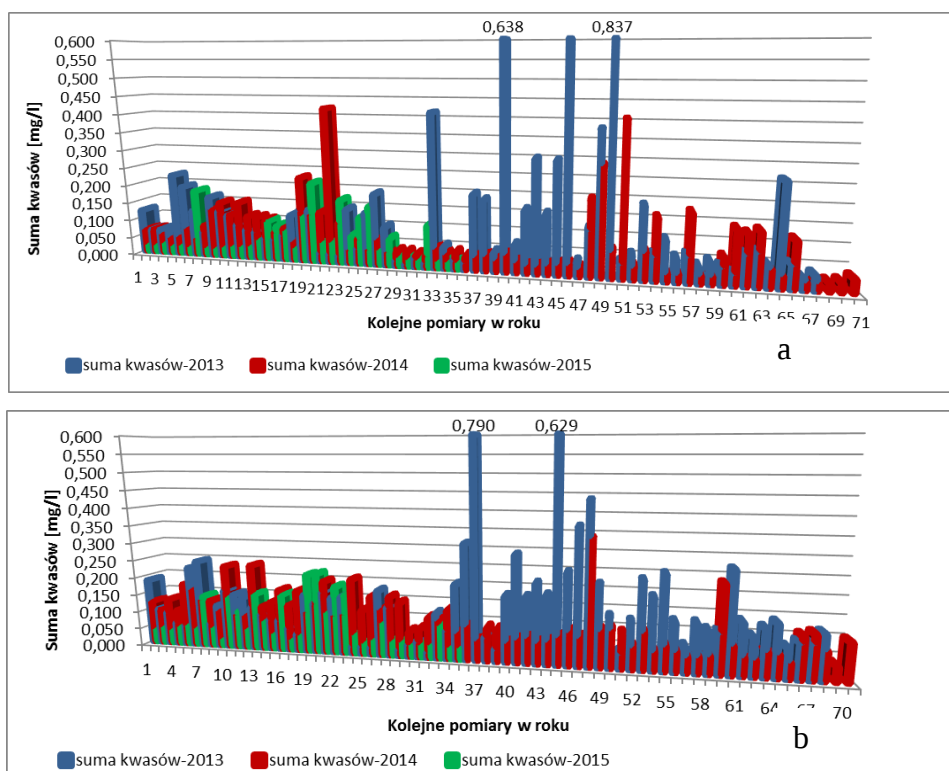
- jakie jest stężenie kwasów karboksylowych w wodzie po procesie uzdatniania;
- czy dezynfekcja wpływa na wzrost stężenia kwasów w wodzie tłoczonyj do sieci;
- czy w wodzie w czasie dystrybucji (z uwzględnieniem stagnacji) zmienia się poziom kwasów.

Wartości średnie sumy kwasów karboksylowych – mrówkowego (CH_2O_2), octowego ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), i szczawiowego ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), dla kolejnych etapów badań zostały zestawione w tabeli.

Tabela 33. Suma kwasów karboksylowych w czterech punktach kontroli

Wartość	Kwasy karboksylowe [mg/l]			
	Przed dezynfekcją	Po dezynfekcji	Dopływ do odcinka	Odpływ z odcinka
średnia	0,097	0,121	0,134	0,143
maksimum	0,837	0,790	1,280	1,618
minimum	0,007	0,016	0,013	0,008

Wyniki badań wskazują, że przed dezynfekcją wody średnia suma kwasów karboksylowych wynosi 97 $\mu\text{g/l}$, a po dezynfekcji (średnia dawka ClO_2 0,35 mg/l) wzrasta o ok. 25%. Ponadto należy zwrócić uwagę, że w wodzie w systemie dystrybucyjnym (dopływ do odcinka i odpływ z odcinka) następuje dalszy wzrost sumy kwasów karboksylowych do wartości średniej 134 $\mu\text{g/l}$ w wodzie odpływającej z odcinka badawczego. Jest to wynik wprowadzenia środka dezynfekcyjnego do wody, który również ma działanie utleniające [91]. Dlatego w sieci wodociągowej trwa proces utleniania materii organicznej powodując dalszy wzrost stężenia PWO. Istotne jest również to, że wartość maksymalna sumy kwasów w wodzie uzdatnionej okresowo wzrastała do 837 $\mu\text{g/l}$. W wodzie po dezynfekcji, następował wzrost stężenia sumy kwasów karboksylowych, jednak dopiero w wodzie dopływającej jak i odpływającej z odcinka badawczego widać było niemal dwukrotny wzrost stężenia. Wzrost wartości wiązał się z obecnością ClO_2 w wodzie po dezynfekcji. w sieci i długim czasem przebywania wody w systemie dystrybucyjnym, a więc obecność środka dezynfekcyjnego przyczynia się także w dużym stopniu do pogorszenia stabilności biologicznej wody. Zmiany stężenia sumy kwasów karboksylowych zostały przedstawione na oddzielnych wykresach.



Rysunek 93 a,b. Suma kwasów karboksylowych przed (a) i po (b) dezynfekcji w latach 2013 – 2015 – czerwiec

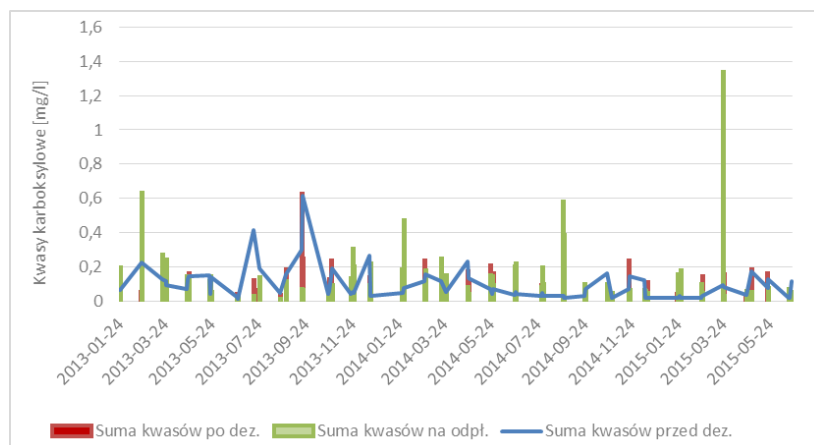
Wyniki analizy w poszczególnych sesjach badawczych są niejednoznaczne, należy jednak zwrócić uwagę na ogólnie wyższy poziom stężenia kwasów karboksylowych, zarówno przed jak i po dezynfekcji w 2013 roku, kiedy odnotowano znacznie gorszą jakość wody ujmowanej w zakresie zawartości materii organicznej (*rozdział 4.1.*). Mimo, że średnia wartość RWO w wodzie uzdatnionej przez cały analizowany okres (2013÷2015) była wyrównana, to średnie roczne stężenie kwasów w 2013 roku zarówno przed dezynfekcją i po dezynfekcji było wyższe niż w 2014 i 2015 roku. Dalsza analiza zmiany poziomu kwasów karboksylowych pokazała, że szczególnie w okresach stagnacji zmieniały się stężenia kwasów karboksylowych w wodzie odpływającej z odcinka badawczego. W czasie stagnacji wody stężenie kwasów karboksylowych z jednej strony rosło pod wpływem utleniającego działania środka dezynfekcyjnego, a jednocześnie obniżało się w wyniku biodegradacji.

Tabela 34. Stężenie kwasów karboksylowych, wartości średnie roczne

Średnie stężenie sumy kwasów [mg/l]			
Punkt poboru/Rok	2013	2014	2015
Przed dezynfekcją	0,131	0,082	0,062
Po dezynfekcji	0,154	0,109	0,080
Odcinek badawczy			
W czasie przepływu	0,158	0,154	0,074
Stagnacja			
6 h	0,141	0,118	0,062
24 h	0,186	0,141	0,050
48 h	0,098	0,373	0,065
72 h	0,122	0,153	0,075

Zmiany stężenia kwasów karboksylowych zestawiono w tabeli. Na poszczególnych etapach :

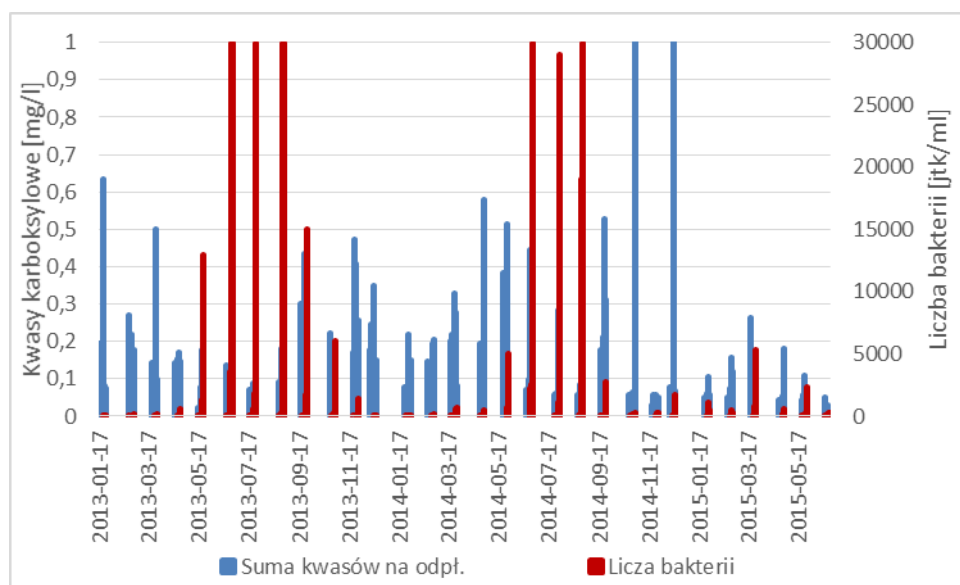
- przed dezynfekcją, po dezynfekcji, w czasie kiedy utrzymywany jest przepływ oraz w okresach stagnacji zmienia się stężenie kwasów karboksylowych, który jest jednym z przedstawicieli PWO. Zmiany stężeń kwasów karboksylowych w funkcji czasu pokazano również na kolejnym wykresie.



Rysunek 94. Suma kwasów karboksylowych na różnych etapach badań

Wyniki badań nie są jednoznaczne, okresowo wzrasta ilość kwasów w wodzie zarówno przed dezynfekcją, jak i w wodzie podezynyfikacji. Jednak największy wzrost stężeń obserwowano w wodzie odpływającej z odcinka badawczego, to przemawia za stwierdzeniem, że woda tłoczona do sieci z SUW Filtry nie jest stabilna biologicznie. Utracie stabilności wody w sieci sprzyja m.in. wysoka temperatura.

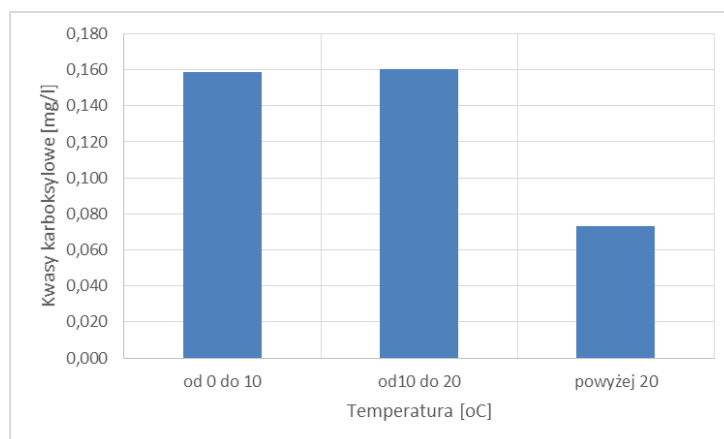
Przeanalizowano również zmiany stężenia kwasów karboksylowych i rozwoju bakterii psychrofilnych.



Rysunek 95. Zmiany liczby bakterii i stężenia kwasów karboksylowych w czasie sesji badawczych

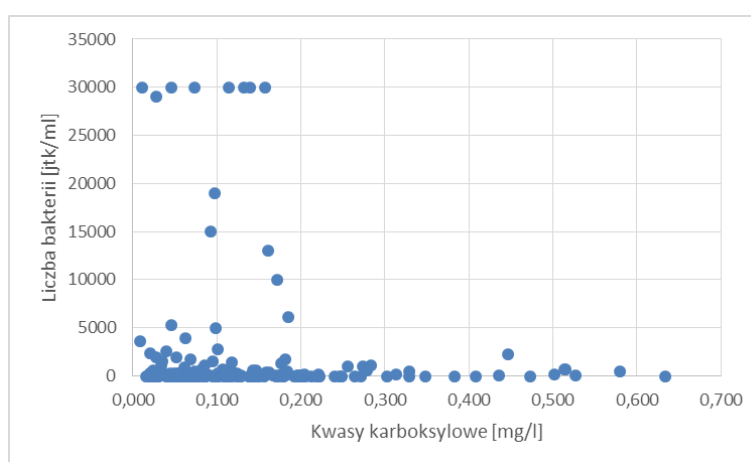
Powyższy wykres pokazuje znaczne obniżenie stężenia kwasów karboksylowych będących częścią przyswajalnej materii organicznej w czasie intensywnego rozwoju bakterii.

Najwyższą liczbę bakterii oznaczano podczas sesji badawczych w okresie wysokich temperatur i stagnacji. Wtedy też średnie stężenie kwasów karboksylowych było najniższe.



Rysunek 96. Średnie stężenia sumy kwasów na odpływie z odcina badawczego, w różnych przedziałach temperaturowych

Przeprowadzone doświadczenia pokazały, że w okresach niskich temperatur, mimo dostępności materii organicznej łatwo przyswajalnej (jak kwasy karboksylowe) rozwój mikroorganizmów był znacznie mniej intensywny niż w okresach wysokich temperatur. Jest to potwierdzenie, wyników badań w innych systemach [37,38] że skutki braku stabilności biologicznej są szczególnie odczuwalne w czasie wyższych temperatur.



Rysunek 97. Liczba bakterii i pozostałe kwasy karboksylowe na odpływie z odcinka badawczego

Rozwój bakterii związany jest z dostępnością materii organicznej w formie łatwo przyswajalnych aminokwasów, cukrów i kwasów karboksylowych. Przedstawiona na wykresie

zależność (rysunek 97) potwierdza, że intensywny rozwój bakterii powoduje spadek stężenia kwasów. Według różnych autorów [51,79,131,132, 133] typowe wartości wzrostu bakterii heterotroficznych wynoszą $4,6 \times 10^6$ - 20×10^6 komórek/ $\mu\text{g C}$, jako PWO, lub 10^3 - 10^4 komórek/ml z 1 $\mu\text{g/l}$ PWO.

W badaniach wody pobieranej z SUW Filtry stwierdzono, że średni poziom kwasów karboksylowych, po dezynfekcji utrzymywał się powyżej 130 $\mu\text{g/l}$, jako suma kwasu mrówkowego, szczawiowego i octowego, z czego można przyjąć, że ok 30 %, czyli 40 $\mu\text{g/l}$ to węgiel. Na podstawie danych literaturowych, szacunkowo PWO w wodzie uzdatnionej, w SUW Filtry może być powyżej 100 $\mu\text{g/l}$. Biorąc pod uwagę, że według [78] kwasy karboksylowe mogą stanowić od 60 do 90 % PWO, to można szacować, że PWO w wodzie uzdatnionej nie powinno przekroczyć 100 $\mu\text{g/l}$. W czasie stagnacji powyżej 24 godzin następował intensywny rozwój bakterii oznaczanych w temperaturze 22°C nawet powyżej 30 000 jtk/ml, to biorąc powyższe pod uwagę można uznać, że zależność sformułowana przez [51,79,133] została potwierdzona w SUW Filtry. Jednocześnie nie można stwierdzić, jaki był wpływ dawki dezynfekcyjnej ClO_2 (średnio 0,35 mg/l) i pozostałego, wolnego dwutlenku chloru, który był obecny w wodzie w ilości średniej 0,05 mg/l. Wyniki analiz kwasów karboksylowych wskazują, że poziom przyswajalnego węgla organicznego w wodzie uzdatnionej w SUW Filtry i tłoczonej do sieci jest zbyt wysoki, aby utrzymać stabilność biologiczną wody w strefie zasilania SUW Filtry. Średni poziom stężenia kwasów karboksylowych po dezynfekcji wynosi 130 $\mu\text{g/l}$, czyli ok. 40 $\mu\text{g/l}$ to węgiel, co stanowi nie całe 2% RWO. Jak już wcześniej opisano [46,49] PWO/AOC zazwyczaj reprezentuje tylko 0,1 do 9,0% OWO. Wcześniej stwierdzono, że stężenia przyswajalnego węgla organicznego w wodzie utrzymują się zwykle w zakresie 10-100 $\mu\text{g/l}$, ale wartości poszczególnych węglowodanów, aminokwasów lub kwasów karboksylowych nie są wyższe niż kilka $\mu\text{g/l}$ [56]. Wyniki analiz przeprowadzonych na odcinku badawczym w SUW Filtry, są zbieżne z przedstawionymi w publikacji [56]. Kwasy karboksylowe stanowią tylko część przyswajalnej materii organicznej [41,56,78,89] i nie można jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie: jaki procent w RWO, w wodzie SUW Filtry to PWO.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza parametrów jakości wody ujmowanej, uzdatnianej i uzdatnionej w SUW Filtry w latach 2013-2016 wykazała:

1. Woda powierzchniowa z Wisły charakteryzuje się dużą zmiennością w zakresie zawartości materii organicznej, której skład jest uzależniony przede wszystkim od opadów, a tym samym od spływu powierzchniowego w zlewni rzeki. Ponadto woda ujmowana, a także uzdatniona podlega sezonowym zmianom temperatury od 0°C do 27°C, co jest bardzo istotne dla utrzymania jakości wody uzdatnionej.
2. Zakres zmienności rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie powierzchniowej, w analizowanym okresie wahał się w granicach od 4 do 11 mg/l, przy czym najwyższe stężenia materii organicznej oznaczanej, jako RWO w wodzie powierzchniowej stwierdzono w 2013 roku.
3. Znaczną częścią materii organicznej w wodzie wiślanej były związki wielkocząsteczkowe zawierające w swojej strukturze pierścienie aromatyczne m. in. substancje humusowe wykazujące absorbancję UV, ale również barwę. Zawartość tych związków była również zależna od poziomu wody w rzece, a najwyższe wartości zarówno absorbancji UV jak i barwy stwierdzono w 2013 roku. W całej puli RWO znaczący był również udział materii łatwo ulegającej utlenianiu mierzonej pośrednio, jako indeks nadmanganianowy.
4. Rozpuszczona materia organiczna redukowana była na etapie ujmowania, w procesie infiltracji w 40% i była to najwyższa efektywność w całym procesie uzdatniania wody w SUW Filtry. W tym stopień redukcji związków wykazujących absorbancję UV był podobny, jak indeksu nadmanganianowego, reprezentującego związki podatne na utlenianie chemiczne. Po procesie infiltracji wartość indeksu nadmanganianowego była o 60% niższa niż w wodzie powierzchniowej.
5. Analiza wykazała, że proces infiltracji, który trwa ok. 30 godzin, oparty o reakcje biochemiczne charakteryzuje się najwyższą efektywnością ze wszystkich etapów uzdatniania wody w SUW Filtry, w zakresie usuwania materii organicznej z wody mierzonej, jako absorbancja UV, indeks nadmanganianowy i ogólnie, jako RWO. Najniższą efektywność tego procesu stwierdzono w zakresie redukcji barwy.
6. Poszczególne etapy procesu uzdatniania, zapewniły dalszą redukcję parametrów charakteryzujących materię organiczną – RWO, w najwyższym stopniu w procesie

- koagulacji i filtracji pospiesznej piaskowej, w procesie ozonowania pośredniego i filtracji na złożu GWA. W tych procesach najbardziej efektywnie redukowane były frakcje rozpuszczonego węgla organicznego, oznaczane, jako absorbancja UV i barwa.
7. W wodzie uzdatnionej przed dezynfekcją, w analizowanym okresie 2013÷2016, średnia wartość RWO wynosiła 2,3 mg/l. Można założyć, że przy takim stężeniu RWO biodegradowalna materia organiczna mogła być na poziomie ok. 0,25 mg/l BWRO, a szacunkowa wartość PWO to ok. 100 µg/l. Ponadto pozostałość środka dezynfekcyjnego wynosiła średnio 0,095 mg/l, a temperatura wody wahała się od 0°C do 27°C. Takie parametry jakości wody uzdatnionej przekraczają warunki określone dla wody stabilnej biologicznie.
 8. Stosowane w analizowanym okresie dawki dezynfekcyjne dwutlenku chloru nie przekraczały 0,4 mg/l, a średnia wartość to 0,35 mg/l. Przy takich dawkach ClO₂ stwierdzono zmianę absorbancji UV o 0,1 jednostki z 3,4 m⁻¹ do 3,3 m⁻¹. Co potwierdza, że dwutlenek chloru dostarcza dodatkowych ilości biodegradowalnej materii, jako produktu ubocznego dezynfekcji.
 9. Analiza jakości wody w punktach monitoringowych w strefie zasilania SUW Filtry wykazała zmiany jakości wody potwierdzające brak stabilności biologicznej wody w okresach wysokich temperatur wody. Stwierdzono, że czas przebywania wody w sieci powyżej 24 godzin skutkowało zanikiem środka dezynfekcyjnego, wzrostem liczby bakterii ponad dopuszczalne normy oraz zanikiem tlenu w wodzie. Eksperymenty przeprowadzone na odcinku pilotowym sieci, potwierdziły negatywny wpływ stagnacji wody w sieci, na zapewnienie jakości wody dostarczanej mieszkańcom.
 10. Wyniki potwierdziły przede wszystkim, że na utrzymanie jakości dostarczanej wody ma wpływ stan sieci wodociągowej, temperatura i utrzymanie przepływu. Nawet w okresach, kiedy temperatura wody nie przekraczała 10°C, stagnacja powodowała wzrost mętności oraz żelaza. Ponadto w czasie stagnacji zaobserwowano ubytki tlenu.
 11. W badaniach pilotowych stwierdzono, że zmianom stężenia parametrów fizykochemicznych towarzyszyły zmiany parametrów charakteryzujących materię organiczną. Następował wzrost barwy oraz absorbancji UV w wodzie odpływającej z odcinka badawczego w stosunku do wody napływającej. Zaobserwowane zmiany zależne były od przedziałów temperaturowych. To może świadczyć o intensywnie zachodzących w odcinku badawczym procesach biochemicznych. Zmiany parametrów

fizykochemicznych, skorelowane były ze zmianami mikrobiologicznymi. We wszystkich przedziałach temperaturowych stwierdzono znaczny rozwój bakterii psychrofilnych.

12. Zmiany jakości wody w sieci dystrybucyjnej są związane również z procesem korozji intensywnie przebiegającym w przewodach z żeliwa szarego i stali. Wykazano to w badaniach wycinków, przeprowadzonych w latach wcześniejszych, a także w czasie eksperymentu prowadzonego na odcinku pilotowym.
13. Analiza stężeń kwasów karboksylowych, wykazała istotną zależność stężenia kwasów i rozwoju bakterii w czasie stagnacji wody. W czasie intensywnego rozwoju mikroorganizmów w wodzie, stężenia kwasów karboksylowych były najniższe. Poziom przyswajalnej materii organicznej w wodzie w strefie SUW Filtry, w okresie 2013÷2016 promował rozwój mikroorganizmów w sieci.
14. W przypadku wody ujmowanej na potrzeby SUW Filtry nie jest możliwe spełnienie przez cały rok hydrologiczny, warunku dotyczącego temperatury $<15^{\circ}\text{C}$, niezbędnego do utrzymania stabilności biologicznej wody zawierającej powyżej $100\text{ }\mu\text{g/l}$ PWO. Ponadto w przypadku, gdy woda zawiera powyżej $100\text{ }\mu\text{g/l}$ PWO niezbędna jest również dezynfekcja chemiczna.

6.1. Wnioski o znaczeniu technologicznym dla SUW Filtry

1. Wzrost poziomu wody w rzece powoduje znaczny wzrost zawartości związków silnie absorbujących UV.
2. Z przeprowadzonej analizy wynika, że proces infiltracji jest najbardziej efektywnym etapem uzdatniania wody, dlatego też należy inwestować w utrzymanie jak najlepszej kondycji ujęć infiltracyjnych.
3. Na podstawie danych literaturowych można oczekiwać większej efektywności procesu ozon-węgiel szczególnie w zakresach wyższych temperatur.
4. Konieczna jest intensyfikacja natleniania wody przed filtracją powolną, która w analizowanym okresie była nieefektywna w czasie wyższych temperatur.
5. Spadek stężenia tlenu $< 6\text{mg/l}$ w wodzie, przy temperaturze powyżej 15°C wody zasilającej filtry powolne powoduje zahamowanie biodegradacji materii organicznej oraz uruchomienie procesów denitryfikacji w złożu i wzrost stężenia azotynów w wodzie.

6. Zbyt wysoka zawartość łatwo przyswajalnej materii organicznej w wodzie uzdatnionej jest najprawdopodobniej spowodowana zbyt małą efektywnością procesu ozon-węgiel i filtracji powolnej.

7. Badania na odcinku pilotowym potwierdzają utratę stabilności biologicznej wody, w okresach wysokich temperaturach.

Odpowiadając na postawione w temacie pracy pytanie: Czy możliwa jest rezygnacja z dezynfekcji chemicznej w SUW Filtry - należy stwierdzić, że obecnie nie jest to możliwe.

Czynniki, które są limitujące to:

- zbyt wysoki poziom PWO w wodzie tłoczonyj do sieci dystrybucyjnej,
- sezonowa zmienność temperatury wody, nawet do 27°C,
- zaawansowana korozja i długi czas przebywania wody w sieci.

Przeprowadzone analizy efektywności procesu uzdatniania pozwoliły, na zidentyfikowanie obszarów do optymalizacji i poprawy warunków prowadzenia procesu, m.in. konieczne jest zwiększenie ilości tlenu w wodzie przed filtrami powolnymi w okresach wysokich temperatur. Ponadto sesje badawcze prowadzone na odcinku pilotowym wykazały ważną rolę warunków hydraulicznych pracy wodociągowej. Optymalizacja procesów jednostkowych, ukierunkowana na obniżanie ilości łatwo biodegradowalnej materii organicznej w wodzie uzdatnionej oraz intensywne prace modernizacyjne i eksploatacyjne na sieci mogą pozwolić w przyszłości na rezygnację z dezynfekcji chemicznej.

Spis tabel

Tabela 1. Dopuszczalny poziom PWO w wodzie w sieci przy zachowaniu odpowiedniego poziomu chloru wolnego. Zestawienie na podstawie [36].

Tabela 2. Harmonogram badań analizowanych parametrów

Tabela 3. Zakres i częstotliwość analizowanych parametrów

Tabela 4. Harmonogram pobierania próbek wody w ramach sesji badawczych dla prędkości przepływu 0,05 m/s.

Tabela 5. Harmonogram pobierania próbek wody w ramach sesji badawczych dla prędkości przepływu 0,1 m/s.

Tabela 6. Zakres badanych parametrów wody z odcinka badawczego

Tabela 7. Zestawienie wartości średnich rocznych RWO wody powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i.) , poziomu wody i temperatury w latach 2013÷2016

Tabela 8. Wartości średnie roczne RWO w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej

Tabela 9. Wartości średnie roczne absorbancji UV wody powierzchniowej i infiltracyjnej

Tabela 10. Wykorzystanie wskaźnika SUVA do analizy materii organicznej, na podstawie [115]

Tabela 11. Porównanie wskaźnika SUVA w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Tabela 12. Wartości średnie roczne barwy wody w Wiśle i wody infiltracyjnej w okresie 2013÷2016

Tabela 13. Wartości średnie temperatury, barwy wody powierzchniowej (w.p.) oraz infiltracyjnej (w.i.) w okresach czerwiec - sierpień

Tabela 14. Wartości średnie roczne Fe i Mn w wodzie powierzchniowej (w.p.) oraz w wodzie infiltracyjnej (w.i.)

Tabela 15. Wartości średnie roczne indeksu nadmanganianowego wody powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Tabela 16. Wartości średnie azotanów w wodzie powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i.) w latach 2013÷2014

Tabela 17. Porównanie wskaźnika SUVA w wodzie i infiltracyjnej i po koagulacji

Tabela 18. Średnia efektywność procesu koagulacji w zakresie usuwania materii organicznej w latach 2013÷2016

Tabela 19. Usuwanie OWO w filtrach biologicznych w zależności od temperatury [39]

Tabela 20. Efektywność usuwania RWO w różnych zakresach temperatur

Tabela 21. Efektywność usuwania RWO w filtrach powolnych

Tabela 22. Wartości parametrów charakteryzujących NOM w wodzie ujmowanej (w.p.) i uzdatnionej przed dezynfekcją (f.p.)

Tabela 23. Procentowa efektywność poszczególnych etapów uzdatniania

Tabela 24. Zestawienie szacunkowych wartości poszczególnych frakcji materii organicznej

Tabela 25. Jakość wody na wyjściu ze stacji i w punktach monitoringu w latach 2013÷2016

Tabela 26. Mętność w wodzie w czasie stagnacji

Tabela 27. Żelazo ogólne i dwuwartościowe w wodzie

Tabela 28. Wartości żelaza w wodzie po okresach stagnacji

Tabela 29. Wartości odczynu po stagnacji wody w odcinku pilotowym

Tabela 30. Wartości parametrów w różnych zakresach temperatur

Tabela 31. Redukcja materii organicznej w czasie przepływu wody

Tabela 32. Liczba bakterii 22°C i temperatura w okresach stagnacji wody

Tabela 33. Suma kwasów karboksylowych w czterech punktach kontroli

Tabela 34. Stężenie kwasów karboksylowych, wartości średnie roczne

Spis rysunków

- Rysunek 1. Porównanie liczby bakterii heterotroficznych ze stężeniem PWO i MAP [17]
- Rysunek 2. Schemat oceny, który z pierwiastków biogennych jest limitujący [31]
- Rysunek 3 a, b. Zależność PWO i BRWO od OWO w wodzie ozonowanej i nie ozonowanej [39]
- Rysunek 4. Zależność wzrostu bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i *Spirillum* od PWO [41]
- Rysunek 5. Zależność PWO od BRWO [41]
- Rysunek 6. Zależność rozwoju mikroorganizmów od dostępnych składników odżywczych [26]
- Rysunek 7. Suma kwasów karboksylowych generowanych w procesie dezynfekcji [92]
- Rysunek 8. Schemat blokowy procesu technologicznego w SUW Filtry Zakładu Centralnego
- Rysunek 9. Podział na strefy zasilania aglomeracji warszawskiej
- Rysunek 10. Zdjęcia odcinka badawczego
- Rysunek 11. Zmiany stężenia RWO w wodzie powierzchniowej, poziomu wody i temperatury w latach 2013÷2016
- Rysunek 12. Zależność stężenia RWO w wodzie powierzchniowej od poziomu wody w rzece
- Rysunek 13. Zależność stężenia RWO w wodzie infiltracyjnej od poziomu wody w rzece
- Rysunek 14. Zależność stężenia RWO w wodzie infiltracyjnej od RWO w wodzie powierzchniowej
- Rysunek 15 a,b. RWO w wodzie powierzchniowej (a) i infiltracyjnej (b) na tle poziomu Wisły.
- Rysunek 16. Zmiany Absorbancji UV wody powierzchniowej (a) i infiltracyjnej (b) na tle poziomu wody w rzece
- Rysunek 17. Zależność absorbancji UV w wodzie powierzchniowej od poziomu wody
- Rysunek 18. Zmiany absorbancji UV przy różnych poziomach wody w rzece
- Rysunek 19. Porównanie poziomu absorbancji UV w wodzie powierzchniowej (p) i infiltracyjnej (i) na tle temperatury wody
- Rysunek 20 a, b. Zależność absorbancji UV wody powierzchniowej i infiltracyjnej od temperatury wody
- Rysunek 21. Zależność Absorbancji UV w. i. od Absorbancji UV w. p.
- Rysunek 22. Zależność usuniętej absorbancji UV od usuniętego RWO

Rysunek 23 a, b. Zmienność barwy na tle poziomu wody (a) i na tle temperatury (b) w latach 2013÷2016

Rysunek 24. Zależność barwy w wodzie infiltracyjnej od barwy w wodzie powierzchniowej

Rysunek 25 a, b. Zależność barwy i absorbancji UV w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej

Rysunek 26. Zmiany indeksu nadmanganianowego w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej w latach 2013÷2016

Rysunek 27. Korelacja redukcji indeksu nadmanganianowego i RWO.

Rysunek 28. Zmienność sezonowa azotanów w wodzie powierzchniowej (w.p.) i infiltracyjnej (w.i).

Rysunek 29 a,b. Zależność stężenia azotanów w wodzie powierzchniowej i infiltracyjnej od temperatury.

Rysunek 30. Zależność stężenia azotanów w wodzie infiltracyjnej od azotanów w wodzie powierzchniowej.

Rysunek 31. RWO wody infiltracyjnej i po koagulacji oraz dawki koagulantu w latach 2013÷2016

Rysunek 32. Zależność dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od RWO

Rysunek 33. Zależność usuwania indeksu nadmanganianowego od usuwania RWO

Rysunek 34. Absorbancja UV wody infiltracyjnej i po koagulacji oraz dawki koagulantu w latach 2013÷2016

Rysunek 35. Zależność obniżenia absorbancji UV od obniżenia RWO

Rysunek 36. Zależność absorbancji UV po procesie koagulacji od RWO

Rysunek 37. Zależność dawki koagulantu od barwy wody

Rysunek 38. Zależność barwy od RWO po koagulacji.

Rysunek 39. Redukcja barwy wody w procesie koagulacji

Rysunek 40. Zależność barwy usuwanej w procesie koagulacji od usuwanego RWO

Rysunek 41. Zależność indeksu nadmanganianowego po procesie koagulacji od RWO

Rysunek 42. Zmiany RWO w wodzie przed i po procesie „ozon-węgiel” na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

Rysunek 43. Histogramy liczby wyników temperatury w poszczególnych przedziałach temperaturowych

Rysunek 44. Zależność RWO w wodzie po procesie ozon-węgiel od RWO w wodzie dopływającej

Rysunek 45. Zmiany absorbancji UV w wodzie przed i po procesie ozon-węgiel na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

Rysunek 46. Zależność absorbancji UV w wodzie po procesie ozon-węgiel od absorbancji UV w wodzie dopływającej

Rysunek 47. Zależność usuniętej absorbancji UV w wodzie w procesie ozon-węgiel od usuwanego RWO

Rysunek 48. Zmiany barwy w wodzie przed i po procesie ozon-węgiel na tle dawki ozonu w latach 2013÷2016

Rysunek 49. Zależność indeksu nadmanganianowego po procesie ozon-węgiel od indeksu przed procesem

Rysunek 50. Zmiany RWO w wodzie przed i po filtracji powolnej w latach 2013÷2016

Rysunek 51. Zależność RWO po procesie od RWO przed procesem filtracji powolnej

Rysunek 52. Zależność ubytku tlenu ilościowo (a) i procentowo (b) w procesie filtracji powolnej od temperatury

Rysunek 53 a, b, c. Ubytek tlenu w wodzie w zależności od ubytku RWO w różnych przedziałach temperatury w czasie filtracji powolnej

Rysunek 54. Zależność stężenia tlenu w wodzie po procesie filtracji powolnej od temperatury wody

Rysunek 55. Stężenie azotynów po procesie filtracji powolnej

Rysunek 56. Zależność azotynów od tlenu po procesie filtracji powolnej

Rysunek 57. Zmiany poziomu absorbancji UV w wodzie przed i po filtracji powolnej

Rysunek 58. Zależność redukcji absorbancji UV od redukcji RWO

Rysunek 59. Zależność absorbancji UV w wodzie po procesie filtracji powolnej od absorbancji przed filtracją powolną

Rysunek 60. Zależność ubytku absorbancji UV od ubytku tlenu w wodzie

Rysunek 61. Zależność ubytku indeksu nadmanganianowego od ubytku tlenu

Rysunek 62. Zmiany liczby bakterii po filtracji powolnej w latach 2013÷2016

Rysunek 63 a, b. Zależność liczby bakterii po f. powolnych od temperatury i od stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Rysunek 64. Efektywność usuwania RWO w procesach jednostkowych SUW Filtry

Rysunek 65. Efektywność usuwania absorbancji UV w procesach jednostkowych SUW Filtry.

Rysunek 66. Efektywność usuwania barwy w procesach jednostkowych SUW Filtry

Rysunek 67. Efektywność usuwania indeksu nadmanganianowego w procesach jednostkowych SUW Filtry

Rysunek 68. Usuwanie węgla organicznego w zależności od czasu kontaktu ze złożem na podstawie [39] – zaznaczone punkty dotyczą SUW Filtry

Rysunek 69. Porównanie histogramów temperatury SUW Filtry i [39]

Rysunek 70 Zależność absorbancji UV od RWO na poszczególnych etapach uzdatniania

Rysunek 71 Zależność indeksu nadmanganianowego od RWO na poszczególnych etapach uzdatniania

Rysunek 72. Udział BRWO i PWO w RWO

Rysunek 73. Stężenia różnych frakcji materii organicznej [41].

Rysunek 74. Zmiana dawki ClO_2 ze zmianą stężenia O_2 w czasie

Rysunek 75. Zmiany dawki ClO_2 i azotynów w badanym okresie

Rysunek 76 a,b,c,d. Bakterie i tlen w wodzie w punktach monitoringu

Rysunek 77. Zmienność liczby bakterii, Fe_{og} i ClO_2 w funkcji czasu, w punktach monitoringu

Rysunek 78. Wiek wody w strefie zasilania SUW Filtry (stan na 14.10.2016 r.)

Rysunek 79. Zmiany poszczególnych form azotu na wyjściu z SUW i w punktach monitoringu nr 1,2,3 i 4

Rysunek 80. Zmiany mętności, pH i jonu amonowego w punktach monitoringu

Rysunek 81. Zdjęcia wycinków rur z różnym rodzajem osadów

Rysunek 82. Zmiany średniej i maksymalnej wartości mętności w czasie stagnacji

Rysunek 83. Zależność ubytku tlenu od temperatury dla okresów przepływu i stagnacji

Rysunek 84. Osady korozyjne z różnymi formami żelaza na podstawie [135]

Rysunek 85. Zależność Fe^{2+} i Fe ogólnego w czasie stagnacji

Rysunek 86. Zmiany stężenia żelaza w wodzie w kolejnych sesjach badawczych

Rysunek 87. Wzrost żelaza ogólnego w czasie stagnacji [125]

Rysunek 88. Uwalnianie fosforu w procesie korozji [16]

Rysunek 89 a,b. Zależność absorbancji UV od RWO w zakresie temperatur do 10 °C.

Rysunek 90 a,b. Zależność absorbancji UV od RWO w zakresie temperatur 10 do 20 °C.

Rysunek 91 a,b. Zależność absorbancji UV od RWO w zakresie temperatur powyżej 20 °C.

Rysunek 92. Rozwój bakterii w różnych przedziałach temperatury w całym okresie badawczym

Rysunek 93 a,b. Suma kwasów karboksylowych przed (a) i po (b) dezynfekcji w latach 2013 – 2015 – czerwiec

Rysunek 94. Suma kwasów karboksylowych na różnych etapach badań

Rysunek 95. Zmiany liczby bakterii i stężenia kwasów karboksylowych w czasie sesji badawczych

Rysunek 96. Średnie stężenia sumy kwasów na odpływie z odcina badawczego, w różnych przedziałach temperaturowych

Rysunek 97. Liczba bakterii i pozostałe kwasy karboksylowe na odpływie z odcinka badawczego

Literatura

- [1] Wytyczne dotyczące jakości wody do picia, wyd. 4, WHO 2011, Izba Gospodarcza Wodociągi Polskie, Bydgoszcz 2014r.
- [2] J. Nawrocki, Uzdatnianie wody, procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [3] A. L. Kowal, M. Świdorska – Bróż, Oczyszczanie wody, podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [4] B. Kołwzan, W. Adamiak, K. Grabas, A. Pawelczyk; Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 53-370 Wrocław 2005, <http://www.pwr.wroc.pl/~oficwyd>.
- [5] Guidelines for Drinking Water Quality, Addendum Microbiological Agents in Drinking-water. World Health Organization (WHO), Geneva 2004.
- [6] D. Kregiel, A. Rygała; Ryzyko występowania w wodzie do picia bakterii z rodzajów *Pseudomonas* i *Aeromonas*; Przemysł Spożywczy 2006, vol. 60, nr 4, ss. 46–49.
- [7] D. Kregiel, A. Rygała, Występowanie heterotroficznych bakterii z rodzaju *Aeromonas* w wybranym systemie dystrybucji wody Ochrona Środowiska 2010, nr 4, (vol 32), str. 47–50.
- [8] A. Sathasivan, S. Ohgaki, K. Yamamoto, N. Kamiko, Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system, Water Research Technology 1997, Vol. 5, No. 8, pp. 37–44.
- [9] A. Sathasivan, S. Ohgaki, Application of new bacterial regrowth potential method for water distribution system - a clear evidence of phosphorus limitation, Water Research 1999, Vol. 33, No 1, pp. 137–144.
- [10] M.J. Lehtola, I.T. Miettinen, T. Myllykangas, P.J. Martikainen, Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water, Water Research 2001, Vol. 35, No 7, pp. 1635–1640.
- [11] M.J. Lehtola, I.T. Miettinen, P.J. Martikainen, Biofilm formation in drinking water affected by low concentrations of phosphorus. Canadian Journal of Microbiology 2002a, Vol. 48, pp. 494–499.

- [12] M.J. Lehtola, I.T. Miettinen, T. Vartanen, P.J. Martikainen, Changes in content of microbiallyavailable phosphorus, assimilable organic carbon and microbial growth potential during drinking water treatment processes. *Water Research* 2002b, Vol. 36, pp. 3681–3690.
- [13] M.J. Lehtola, I.T. Miettinen, M.M. Keinanen, T.K. Kekki, O. Laine, A. Hirvonen, T. Vartanen, P.J. Martikainen, Microbiology, chemistry and biofilm development in a drinking water distribution system with copper and plastic pipes, *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 3769–3779.
- [14] L.T. Miettinen, T. Vartiainen, P.J. Martikainen, Phosphorus and bacterial growth in drinking water. *Applied and Environmental Microbiology* 1997, Vol.63, No 8, pp. 3242–3245.
- [15] M.M. Keinanen, L.K. Korhonen, M.J. Lehtola, I.T. Miettinen, P.J. Martikainen, T. Vartanen, M.H. Suutarim, The microbial community structure of drinking water biofilms can be affected by phosphorus availability, *Applied and Environmental Microbiology* 2002, Vol. 68, No. 1, pp. 434–439.
- [16] S. C. Morton, Y. Zhang, M. A. Edwards, Implications of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems, *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 13, pp. 2883–2892.
- [17] L. Chen, R.B. Jia, L. Li, Bacterial community of iron tubercles from a drinking water distribution system and its occurrence in stagnant tap water, *Environmental Science Processes & Impacts* 2013, Vol. 115, No. 7, pp. 1332-1340.
- [18] M.W. LeChevalier, N.J. Welch, D.B Smitch, Full-scale studies of factors related to coliform regrowth in drinking water, *Applied and Environmental Microbiology* 1996, Vol. 62, pp. 2201-2211.
- [19] M.J. Lehtola, T. Juhna, I.T. Miettinen, T. Vartiainen, P. J. Martikainen Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and Latvia, *Journal of industrial Microbiology and Biotechnology* 2004, Vol. 31, No. 11, pp. 489-494.

- [20] G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, *ScienceDirect, Microchemical Journal* 79, 2005, pp. 185 – 191.
- [21] P. Sarin, , J.A. Clement, W.M. Kriven, Iron release from corroded unlined cast iron pipe, *J. Am Water Works Assoc.* 2003, Vol. 95, pp. 85-96.
- [22] D.A. Lytle, P. Sarin, V.L. Snoeyink, The effect of chloride and orthophosphate on the release of iron from a cast iron pipe section, *J. Water Supply Res. Technol. – AQUA* 2005, Vol. 54, pp. 267-281.
- [23] Ouyang Y.: Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river, *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 823 - 832.
- [24] A. Pietrzyk, D. Papciak, Materia organiczna w wodach naturalnych – formy występowania i metody oznaczania, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury - Journal Of Civil Engineering, Environment And Architecture JCEEA*, t. XXXIII, Z. 63 (2/I/16), kwiecień-czerwiec 2016, s. 241-252.
- [25] B.E. Rittmann, V.L. Snoeyink, Achieving biologically stable drinking water. *J. A. Wat. Works Assoc.* 1984, Vol. 76, pp. 106-114.
- [26] E.I. Prest, F. Hammes, M.C.M. van Loosdrecht, J.S. Vrouwenvelder, Biological Stability of Drinking Water: Controlling Factors, Methods, and Challenges, Review published: February 2016, [https://doi: 10.3389/fmicb.2016.00045](https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00045).
- [27] J.A. Clement, The disinfectant residual dilemma. *Journal American Water Works Association* 1999, Vol. 91, No. 1, pp. 24–30.
- [28] C.J. Volk, M.W. Lechevallier, Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 94, No. 6, pp. 112–123.
- [29] D. Van Der Kooij, J. Van Lieverloo, M. Hein, J. Schellart, P. Hiemstra, Maintaining quality without disinfectant residual. *Journal American Water Works Association* 1999, Vol. 91, No. 1, pp. 55–64.
- [30] F. Hammes, , C.Berger, O.Köster, T.Egli: Assessing biological stability of drinking water without disinfectant residuals in a full-scale water supply system. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 2010, Vol. 59, No 1, pp. 31-40.

- [31] M. Polanska, K. Huysman, C. Van Keer: Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water, *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 11, pp. 2259-2266.
- [32] S. Nitisiravut, J.S. Wu, D. Reasoner, A.C. Chao, Columnar biological treatability of AOC under oligotrophic conditions. *J. Environ. Eng.* 1997., 290–296.
- [33] W. Sun, W. Liu, L. Cui, L. Liu: Impact of AOC and chlorine residual on regrowth of microbes in a model distribution system receiving UV-treated potable water. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 2012, Vol. 61, No. 6, pp. 372-380.
- [34] C. Chu, C. Lu, C. Lee, Effects of inorganic nutrients on the regrowth of heterotrophic bacteria in drinking water distribution systems. *Journal of Environmental Management* 2005, Vol. 74, No. 3, pp. 255–263.
- [35] M. Świdorska-Bróż, Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody, *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, Nr. 3, str. 7–13.
- [36] Y. Ohkouchi, B.T. Ly, S. Ishikawa, Y. Kawano, S. Itoh: Determination of an acceptable assimilable organic carbon (AOC) level for biological stability in water distribution systems with minimized chlorine residual. *Environmental Monitoring and Assessment* 2013, Vol. 185, No. 2, pp. 1427-1436.
- [37] M. Zhang, M.J. Semmens, D. Schuler, R.M. Hozalski, Biostability and microbiological quality in a chloraminated distribution system. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 94, No. 9, pp. 112–122.
- [38] M. Domańska, J. Łomotowski, Wpływ osadów wodociągowych na kinetykę zużycia chloru i dwutlenku chloru w wodzie, *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, nr 3, str 43-46.
- [39] L.G. Terry, R. Scott Summers, Biodegradable organic matter and rapid-rate biofilter performance: A review, *Water Research* 2018, Vol. 128, pp. 234-245.
- [40] A. Olejnik, J. Nawrocki, Czy woda wodociągowa musi być dezynfekowana chemicznie, *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, Nr 4.
- [41] V.J. Volk, M. LeChevallier, Assessing biodegradable organic matter, *Journal American Water Works Association* 2000, Vol. 92, No. 5, pp. 64-76.
- [42] P.M. Huck, Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking-water. *J. AWWA* 1990, Vol. 82, No. 7.

- [43] I.C. Escobar, A.A. Randall, Case study: ozonation and distribution system biostability. J. AWWA 2001, Vol.93, No.10.
- [44] T. Juhna, E. Melin, Ozonation and biofiltration. In: Water Treatment - Operational Status and Optimization Issues, 2006, Techneau D.5.3.1.B:80.
- [45] Q. Wang, T. Tao, K. Xin, S. Li, W. Zhang, A review research of assimilable organic carbon bioassay, Desalination Water Treat. 2014, Vol. 52, No 2734, pp. 2734-2740 .
- [46] I.C. Escobar, A.A. Randal, Sample storage impact on the assimilable organic carbon (AOC) bioassay, Water Research 2000, Vol. 34, No. 5, pp. 1680-1686
- [47] P. Niquette P. Servais, R. Savoir, Bacterial dynamics in the drinking water distribution system of Brussels., Water Research 2001, Vol. 35, No. 3, pp. 675-682.
- [48] M.M. Williams , J.W. Domingo, M.C. Meckes, C.A. Kelty, H.S. Rochon, Phylogenetic diversity of drinking water bacteria in a distribution system simulator, J Appl Microbiol. 2004; Vol.96, No. 5, pp. 954-64.
- [49] D.Van der Kooji, M. Lechevallier, Coliform regrowth in drinking water: A review, J.A. Water Works Assoc. 1999, Vol. 82, No. 11, pp. 74-86,
- [50] S. Biłozor, K. Danielak, Ocena podatności związków organicznych w wodzie na biodegradację; Ochrona Środowiska 1997, Vol. 67, Nr 4, str.55-58.
- [51] D. van der Kooij, A. Visser, W.A.M. Hijnen, Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water, Joutnal AWWA 1982, Vol. 74, No. 10, pp. 540-545.
- [52] J-C. Joret, Y. Levi, T. Dupin, M. Gilbert, Rapid method for estimating bioeliminable organic carbon in water, Proc. AWWA Annual Conf., Orlando 1988, pp. 1715-1725.
- [53] D. Van Der Kooij, Biological stability: a multidimensional quality aspect of treated water. Water, Air and Soil Pollution 2000, No. 123, pp. 25-34.
- [54] Y. Ohkouchi, B.T.LY.S. Ishikawa, Y. Aoki, S. Echigo, S. Itoh, A survey on levels and seasonal changes of assimilable organic carbon (AOC) and its precursors in drinking water; Environmental Technology 2011, Vol. 32, No. 14, pp. 1605-613.
- [55] T. Egli, How to live at very low substrate concentration; Water Research 2010, Vol. 44, pp.4826-4837.

- [56] M. Prevost, P. Laurent, P. Servais, J-C. Joret: Biodegradable Organic Matter in Drinking Water Treatment and Distribution; American Water Works Association 2005, First Edition.
- [57] M.M. Bazri, B. Barbeau, M. Mohseni, Impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation treatment on molecular weight distribution of NOM and biostability of water; Water Research 20120, Vol. 46, No. 16, pp. 5297-5304.
- [58] L. J. Hem, H. Efraimsen: Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. Water Research 2001, Vol. 35, No. 4, pp.1106 – 1110.
- [59] D. van der Kooij, H.R. Veenendaal, C. Baars-Loris, D.W. van der Klift, Y.C. Drost, Biofilm formation on surfaces of glass and teflon exposed to treated water, Water Research 1995, Vol.29, No. 7, pp. 1655-1662.
- [60] W. Liu, H. Wu, Z. Wang, S.L. Ong, J.Y. Hu, W.J. Ng, Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial regrowth in drinking water distribution system; Water Research 2002 Vol. 36, pp. 891–898.
- [61] C.J. Volk: Biodegradable organic matter measurement and bacterial regrowth in potable water. Methods in Enzymology 2001, No.337, pp. 144-170.
- [62] S.L. Percival, J.S. Knapp, R.G. Edyvean, D.S. Wales, Biofilm development on stainless steel in mains water. Water Research 1998, Vol. 32, No. 1, pp. 243–253.
- [63] O.M. Zacheus, M.J. Lehtola, L.K. Korhonen, P.J. Martikainen, Soft deposits, the key site for microbial growth in drinking water distribution networks. Water Research 2001, Vol. 35, No. 7, pp. 1757–1765.
- [64] J. Långmark, M.V. Storey, N.J. Ashbolt, T.A. Stenstör, The effects of UV disinfection on distribution pipe biofilm growth and pathogen incidence within the greater Stockholm area, Sweden. Water Research 2007, Vol. 41, No.15, pp. 3327–3336.
- [65] T. Paris, S. Skali-Lami, J.C. Block, Probing young drinking water biofilms with hard and soft particles. Water Research 2009, Vol.43, No.1, pp. 117–126.
- [66] L. Kaplan, C. Volk, The chemical composition of biodegradable dissolved organic carbon. In: Proc. AWWA WQTC 1994 (San Francisco, CA).
- [67] C.J. Volk, C.B. Volk, L.A. Kaplan, Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater. Limnol. Oceanogr. 1997c, Vol. 42, No. 1, pp. 39-44.

- [68] J. Nawrocki, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, A. Olejnik, M. J. Sroka, Corrosion in a distribution system: Steady water and its composition. *Water Research* 2010, No. 44, pp.1863-1872.
- [69] D. Van Der Kooij, H.Veenendaal, And W. J. H Scheffer: Biofilm formation and multiplication of *Legionella* in a model warm water system with pipes of copper, stainless steel and cross-linked polyethylene. *Water Research* 2005, Vol.39 No.13, pp. 2789–2798.
- [70] M. Świdorska-Bróz, M. Wolska, Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji, *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, Nr 1, str. 9-12.
- [71] J.W. Park, H-Ch. Kim, A.S. Meyer, S. Kim, S.K. Maeng, Influences of NOM composition and bacteriological characteristics on biological stability in a full-scale drinking water treatment plant, *Chemosphere* 2016, Vol. 160, pp. 189-198.
- [72] J. Nawrocki, Uboczne produkty utlenienia i dezynfekcji - doświadczenia ostatnich 30 lat, *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, nr 4, s. 3-12.
- [73] K. Bancroft, S.W. Maloney, J. McElhaney, I.H. Suffet, W.O. Pipes, Assessment of bacterial growth and total organic carbon removal on granular activated carbon contactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 1983, Vol 46, No. 3, pp. 683–688.
- [74] M.S. Siddiqui, G.L. Amy, B.D. Murphy, Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources, *Water Research* 1997, Vol.31, No12, pp.3098–3106.
- [75] R. Vahala, T. Ala-Peijari, J. Rintala, R. Laukkanen, Evaluating ozone dose for AOC removal in two-step GAC filters, *Water Sci. Technol.* 1998, Vol. 37, No 9, pp.113–120.
- [76] I. Sibille, Stabilité biologique des réseaux de distribution d'eau potable. *Ann. Biol.* 1998, Vol.78, pp.117-161.
- [77] D.P. Saroj, A. Kumar, P. Bose, V. Tare, Y. Dhopavkar, Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 1921–1933.
- [78] F. Hammes, E. Salhi, O. Koster, H.P. Kaiser, T. Egli, U. von Gunten, Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Research* 2006, Vol. 40, pp.2275–2286.

- [79] M. Vital, M. Dignum, A. Magic-Knezev, P. Ross, L. Rietveld, F. Hammes, F. Flow cytometry and adenosine tri-phosphate analysis: alternative possibilities to evaluate major bacteriological changes in drinking water treatment and distribution systems. *Water Research* 2012, Vol. 46, pp. 4665–4676.
- [80] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. z 2015 r., poz. 1989.
- [81] H. Wienberg, Disinfection by-products in drinking water: the analytical challenge, *Analytical Chemistry* 1999, Vol 71, pp. 801A-808A. E.T. Urbansky, M.L. Magnuson, Analyzing drinking water for disinfection by-products, *Analytical Chemistry* 2002, Vol 74, No. 9, pp. 260A
- [82] S.D. Richardson, Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 2003, Vol. 22, No. 10, pp. 666.
- [83] J.J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.*, 1974, Vol. 23, pp. 234.
- [84] T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, R.C. Kroner, The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *Journal AWWA*, 1974, Vol 66, pp. 703
- [85] J. Nawrocki, Oznaczanie ubocznych produktów dezynfekcji, www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka.../rozdzial_021.pdf.
- [86] M. Abd El-Shafy, A. Grunwald, THM formation in water supply in south Bohemia, Czech Republic. *Water Resarch.* 2000, Vol. 34, No. 13, pp. 3453–3459.
- [87] J. Świetlik, U. Raczyk–Stanisławiak, S. Biłozor, W. Ilecki, J. Nawrocki, Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO₂ on granular activated carbon, *Water Research* 2002, Vol. 36, No 9, pp.2328-2336.
- [88] U. Raczyk–Stanisławiak, J. Świetlik, A. Dąbrowska, J. Nawrocki, Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study, *Water Research* 2004, Vol. 38, No 4, pp.1044-1054.
- [89] J. Świetlik, U. Raczyk–Stanisławiak, J. Nawrocki; Wpływ procesów utleniania i biodegradacji na zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie; *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, Nr 3, str. 27-32.

- [90] X. Sun, T. Yuan, H. Ni, Y. Li, Y. Hu, Variation in assimilable organic carbon formation during chlorination of *Microcystis aeruginosa* extracellular organicmatter solutions, *Journal of Environmental Sciences* 2016, Vol. 25, pp. 1-6.
- [91] J. Nawrocki, Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat, *Ochrona Środowiska* 2005, Vol 27, nr 4, ss.3-12.
- [92] J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki, The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation; *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 463-473.
- [93] U. Raczyk-Stanisławiak, P. Andrzejewski, A. Dąbrowska, J. Świetlik, J. Nawrocki, Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru i chlorem, a stabilność biologiczna wody wodociągowej, *Mat. konferencyjne „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”* Poznań 2005, PZITS tom I, ss. 755-765, Poznań 2004.
- [94] C. Chauret, C. Volk, L. Stover, T. S. Dykstra, R. C. Andrews, G. A. Gagnon Effect of disinfectants on microbial ecology in model distribution systems *Journal of Water and Health*, 2005, Vol. 3, pp. 359-369.
- [95] R.A. Minear, G.L. Amz, Disinfection by-products in water tretment. The Chemistry of their formation and control, Lewis Publischer.
- [96] L. Gajdoš, K. Munka, M. Karacsonyova, J. Derco, Application of the chlorine dioxide as disinfection agent for potable water treatment, *Chemicke Listy* 2007, Vol. 101, No. 6, pp. 480-485.
- [97] S. Liu, Nitrification investigation and modeling in the chloraminated drinking water distribution system, University of Central Florida 2004, Doctoral Dissertation (Open Access).
- [98] T. Schwartz, S. Hoffmann, U. Obst, Formation and bacterial composition of young, natural biofilms obtained from public bank-filtered drinking water systems. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 9, pp. 2787–2797.
- [99] P.J. Ollos, P.M. Huck, R.M. Slawson, Factors affecting biofilm accumulation in model distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2003, Vol. 95, No. 1, pp. 87–97.

- [100] C.D. Norton, M.W. Lechevallier, Chloramination: Its effect on distribution system water quality. *Journal American Water Works Association* 1997, Vol. 89, No. 7, pp. 66–77.
- [101] M.W. Lechevallier, C.D. Lowry, R.G. Lee: Disinfecting biofilm in a model distribution system. *Journal American Water Works Association* 1990, Vol. 82, No. 7, pp. 87–99
- [102] P. Werner, B. Hambsch: Investigations on the growth of bacteria in drinking water. *Water Supply* 1986, No. 4, pp. 227.
- [103] D. Van Der Kooij, J. H. M. Van Lieverloo, P. Gale, G. Stanfield: Distributing drinking water with a low or zero disinfectant residual, Operational and biological aspect. UKWIR 2003 Ed.
- [104] P. W. M. H. Smeets, G. J. Medema, J. C. Van Dijk: Dutch secret: how to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands. *Drinking Water Engineering and Science* 2009, No. 2, pp.1–14.
- [105] J. Nawrocki, P. Andrzejewski, Nitrosamines and water *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol.189, pp. 1–18.
- [106] <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations>, 20.03.2018 r.
- [107] M.W. Le Chevalier: The case for maintaining a disinfectant residual. *Journal AWWA* 1999, Vol. 91, No. 1, Pp. 86-94.
- [108] C.N. Haas: Benefits of using a disinfectant residual. *Journal AWWA* 1999, Vol. 91, No. 1, pp. 65-69 .
- [109] I-[(ZCE)]-01 Instrukcja Technologiczna Zakładu Centralnego.
- [110] Zakres Akredytacji Laboratorium Badawczego nr AB 811, wydany przez Polskie Centrum Akredytacji, 01-382 Warszawa, ul. Szczotkarska 42, Wydanie nr 15, Data wydania: 22 czerwca 2017 r.

- [111] Ch. Volk, L. Wood, B. Johnson, J. Robinson, H.W. Zhu, L. Kaplan, Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters, *Journal Environ. Monit.* 2002, Vol. 4, pp.43-47.
- [112] Ch. Volk, L. Kaplan, J. Robinson, B. Jonhson, L. Wood, H.W. Zhu, M. LeChevallier, Fluctuations of Dissolved Organic Matter in River Used for Drinking Water and Impacts on Conventional Treatment Plant Performance; *Environ. Science Technol.* 2005, Vol. 39, pp. 4258-4264.
- [113] R. Sutton, G. Sposito, Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View; *Environ. Science Technolog.*, 2005, Vol. 39, No 23, pp 9009–9015.
- [114] R. Brenton, New UV method added to the Organic Chemistry Program Catalog. *National Water Quality Laboratory Newsletter* 1999, Vol. 7, No. 3.
- [115] M. Mołczan, M. Szlachta, A. Karpińska, A. Biłyk, Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, Nr 4.
- [116] R. Gimbel, M. Jekel, R. Ließfeld, *Podstawy i technologie uzdatniania wody*, t.1; Oficyna wyd. PROJPRZEMEKO 2008.
- [117] Ch.W.K. Chow, J.A. van Leeuwen, R. Fabris, M. Drika; Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon; *Desalination* 2009, pp. 120-134.
- [118] M. Kłos, J. Gumińska, Zastosowanie sterowania dawką koagulantu w czasie rzeczywistym w celu zwiększenia skuteczności procesu koagulacji, *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, Nr 4, s. 71-76.
- [119] J. Gumińska, M. Kłos, Analiza konsekwencji przedawkowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego, *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, Nr 3, s. 15-18.
- [120] M. Świdorska-Bróz, I. Krupińska, Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych, *Ochrona Środowiska* 2002, Vol. 3, Nr 86.
- [121] W. Uhl, Biofiltration Processes for Organic Matter Removal, <https://pdfs.semanticscholar.org>.
- [122] P. Sarin, V.L. Snoeyink, J. Bebee, K.K. Jim, M.A. Beckett, W. M. Kriven, Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen, *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 5, pp. 1259-1269.

- [123] Y.H. Huang, T.C. Zhang, Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} , *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 9, pp. 1751-1760.
- [124] J. Nawrocki, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, S. Biłozor, W. Ilecki, Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation, *Ozone Science & Engineering* 2003, Vol. 25, pp.53-62.
- [125] T. Laskowski, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, P. Piszora, M. Sroka, A. Olejnik, J. Nawrocki; A cast iron filings based model for dynamic investigation of corrosion and its compatibility with the real water distribution network, *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 57, pp. 81939-8151.
- [126] P.M. Huck, G A. Gagnon, Understanding the distribution system as a bioreactor: a framework for managing heterotrophic plate count levels, *International Journal of Food Microbiology* 2004, Vol.92, pp. 347– 353.
- [127] Internal corrosion of water distribution systems. Second edition. American Water Works Association Foundation, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Denver, Co. 1996.
- [128] L.S. McNeil, M. Edwards, Iron pipe corrosion in distribution systems, *Journal AWWA* 2001, Vol. 93, No. 7, pp. 88-100.
- [129] A. Kuch, Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters, *Corros. Sci.* 28 (1988) 221–231.
- [130] J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, T. Laskowski, J. Nawrocki; Badania modelowe migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody na skutek korozji przewodów wodociągowych; *Ochrona Środowiska* 2011, Vol.33, Nr 3, s. 71-76.
- [131] D. Van der Kooij, W.A.M. Hijnen, Determination of the concentration of Maltose- and starch- like compounds in drinking water by growth measurements with a well-defined strain of a *Flavobacterium* species. *App. Environ. Microbiol.* 1985, Vol. 49, No4, pp.765-771.
- [132] F. Hammes, T. Egli, New method for assimilable organic carbon determination using flowcytometric enumeration and a natural microbial consortium as inoculum. *Environ. Sci. Technol.* 2005, Vol. 39, No 9, pp.3289-3294.

- [133] D. Van der Kooij, W.A.M. Hijnen, Regrowth of bacteria on assimilable organic carbon in drinking water. *J. Fr. Hydrol.* 1985, Vol.16, pp.201-218.
- [134] J. Nawrocki, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Świetlik, Badania jakości wody oraz osadów pobieranych z wycinków rur sieci dystrybucyjnej celem określenia procesów zachodzących w sieci w strefie zasilania Wodociągu Centralnego oraz w strefie zasilania Zakładu Wodociągu Północnego, Poznań 2006.
- [135] J. Nawrocki, J. Świetlik, Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych; *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, Nr 4, str. 27-40.
- [136] M. Świederska-Bróż, M. Wolska, Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji; *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, Nr 4, str. 29-34.
- [137] K. Lautenschlager, Ch. Hwang, W-T. Liu, N. Boon, O. Köster H. Vrouwenvelder, T. Egli, F. Hammes; A microbiology-based multi-parametric approach towards assessing biological stability in drinking water distribution networks, *Water Research* 2013, Vol. 47, pp. 3015-3025.
- [138] S.F. Aquino, D.C. Stuckey, Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions. *Biochemical Engineering Journal* 2008, Vol.38, No.2, pp.138-146.
- [139] D.J. Barker, D.C. Stuckey, A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems, *Water Research* 1999, Vol.33, No. 14, pp.3063-3082.
- [140] Ch. Kunacheva, D.C. Stuckey; Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: A review, *Water Research* 2014, Vol. 61, pp.1-18.
- [141] M.J. Carvallo, I. Vargas, A. Vega, G. Pizarr, P. Pasten; Evaluation of rapid methods for in-situ characterization of organic contaminant load and biodegradation rates in winery wastewater, *Water Science and Technology* 2007, Vol. 56, No.2, pp.129-137.