

dr Dariusz Lipiak, Wojciech Suchański
Brenntag Polska Sp. z o.o.

DEZYNFEKCJA WODY PITNEJ DWUTLENKIEM CHLORU

Nowe regulacje jakości kładą zwiększony nacisk na prowadzenie skutecznej dezynfekcji wody dostarczanej do odbiorców. Doświadczenia wynikające z analizy jej skażeń w Polsce wskazują, że coraz częściej tradycyjne metody dezynfekcji nie są w stanie sprostać pojawiającym się problemom eksploatacyjnym. Występujące okresowo wysokie zanieczyszczenia bakteriologiczne ujęć wody, wynikające głównie z działalności ludzkiej (ścieki) powodują, że konieczne jest stosowanie metod dezynfekcji gwarantujących wysoką skuteczność na ujęciu wody i zabezpieczenie sieci wodociągowej.

Dwutlenek chloru

Dwutlenek chloru, jako trwały środek dezynfekujący, wyjątkowo nadaje się do produkcji wody pitnej wysokiej jakości i ograniczenia rozwoju bakterii w sieci wodociągowej. Specyficzna reaktywność związana z jego rodnikowym charakterem, jak również silne własności bakteriobójcze oraz utleniające – nawet przy małych dawkach powodują, że jest używany w licznych stacjach uzdatniania. Dwutlenek chloru ($O=Cl=O$) jest zielonkavo-żółtym gazem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie, o temperaturze wrzenia $11^{\circ}C$. Absorbując światło rozkłada się na ClO_3^- oraz Cl^- . W zakładach wodociągowych wytwarzany jest na miejscu, w jednej z poniższych metod z chlorynu sodowego:

- metoda chlorowa: $2 NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2 NaCl + 2 ClO_2$
- metoda kwasowa: $5 NaClO_2 + 4 HCl \rightarrow 4 ClO_2 + 5 NaCl + 2 H_2O$

O efektywności działania danego biocydu decydują zdolności do: utleniania cząsteczek biologicznych, uszkodzenia i dyfundowania przez ściany komórkowe, do reagowania z żywymi aminokwasami, przyciągania przez ujemnie naładowane powierzchnie bakterieryjne, do przenikania matrycy biowarstwy osłabiającej mosty między polimerami czy do absorpcji na substancjach białkowych.

Wysoka aktywność utleniająca (możliwość przyjęcia 5-ciu elektronów) i charakter rodnikowy dwutlenku chloru stwarzają mu doskonałe własności antybakteryjne w szerokim zakresie pH. Reakcja ClO_2 z żywymi aminokwasami jest jednym z procesów dominujących w zwalczaniu bakterii i wirusów.

Dwutlenek chloru

- utlenia:
 - jony Fe^{2+} i Mn^{2+} do wodorotlenku żelazowego i tlenku manganowego,
 - siarczki i siarczyny do siarczanów,
- likwiduje przykry smak i zapach, poprawia cechy organoleptyczne wody,
- nie reaguje z bromkami i chlorkami oraz amoniakiem bez dostępu światła,
- jest aktywny w szerokim zakresie pH (2–9,5),
- wykazuje wysoką reaktywność w stosunku do licznych związków, w tym amin drugo- i trzeciorzędowych,

organicznych związków siarki i aktywowanych pierścieni aromatycznych,

- nie jest czynnikiem chlorującym i nie prowadzi bezpośrednio do powstawania produktów chloroorganicznych, w szczególności THM (trihalometanów) i POX (Purgeable Organic Halogens), nawet przy zastosowaniu go do utleniania wstępnego,
- zapobiega wzrostowi glonów,
- poprawia proces koagulacji-flokulacji.

ClO_2 ma silny wpływ antywegetatywny – zmniejsza rozwój pierwotnego szlamu, redukuje biomasę oraz liczbę i typ gatunków takich jak okrzemki, sinice, rzoski, które wykazują tendencje do rozwijania kolonii na powierzchniach, sprzyjając zanieczyszczeniu biologicznemu.

Dwutlenek chloru jest stosowany szczególnie często dla ujęć z wód rzecznych, w których stężenie zawiesin i substancji organicznych jest często wysokie; wykorzystanie chloru na etapie wstępnym to powszechne źródło nadmiernych stężeń THM. Dla zachowania jakości wody tłoczony do sieci niezbędne jest stosowanie procesu dezynfekcji środkami chemicznymi. Metody dezynfekcji fizycznej (lampy UV) nie wpływają na smak i jakość wody, jednak tylko w przypadku metod chemicznych (ClO_2) możemy zapewnić długotrwałą stabilność bakteriologiczną produkowanej i wprowadzanej do sieci wody. ClO_2 jest czynnikiem najefektywniej łączącym skuteczność i trwałość działania w sieci dystrybuującej wodę pitną. Jego zdolność dezynfekcyjna została wykazana w badaniach zrealizowanych przez Międzynarodowe Centrum Wody w Nancy (NANCIE): pozostałość ClO_2 rzędu 0,1 mg/l ma skuteczność biologiczną odpowiadającą 0,2 mg/l chloru dla czasów kontaktu osiągających 72 godziny. W sieciach wodociągowych dwutlenek chloru ma trwałość dłuższą niż chlor.

| | Chlor | Dwutlenek chloru |
|-----------------|-------|------------------|
| Dawka (mg/l) | 1,6 | 0,4 do 0,6 |
| Pozostałość (%) | 3 | 7 do 8,8 |

■ Proc. zawartość utleniacza pozostałego w sieci wodociągowej (średnia z 39 punktów pomiarowych)

Oddziaływanie bakteriologiczne

Dla dawek dwutlenku chloru trzykrotnie mniejszych niż dla chloru na wyjściu ze stacji uzdatniania, stężenie pozostałego ClO_2 jest wyższe niż stężenie wolnego Cl_2 , który wymaga niejednokrotnie dodatkowej postdezynfekcji w sieci wodociągowej. W trakcie badań sieci po 24 godzinach zliczono 5 razy mniej bakterii zdolnych do odzicia przy zastosowaniu ClO_2 niż przy Cl_2 gazowym i to w różnych punktach poboru z sieci wodociągowej. Mimo bardzo niskich, śladowych ilości ClO_2 na końcówkach sieci wodociągowej (czas zatrzymania 6 dni i dłużej) woda zachowuje dobre własności bakteriologiczne. Potencjał red-ox dwutlenku chloru jest niższy niż chloru czy ozonu – przydaje mu to doskonałą stabilność, a więc i przedłużone w czasie działanie bakteriobójcze. ClO_2 jest skuteczny w stosunku do wszystkich spotykanych mikroorganizmów (pierwotniaków, bakterii, wirusów, glonów), jak również gatunków żywych, mogących występować w sieci wodociągowej. Przy niskich Cxt (wyrażane w mg.min/l definiuje się jako iloczyn stężenia C środka dezynfekującego i czasu kontaktu t koniecznego do osiągnięcia pożądanego poziomu usunięcia mikroorganizmów, 99,9% cyst *Giardia* i 99,99% wirusów) jest dużo bardziej skuteczny od innych czynników dezynfekujących jak chlor, UV czy chloraminy. Jego aktywność biologiczna została też dowiedziona dla zewnętrznych źródeł zanieczyszczenia takich jak *Clostridium botulinum*. Brak wrażliwości na pH uzdatnianej wody oraz selektywność działania pozwala zapewnić długotrwałe działanie w sieci wodociągowej. Właściwie głównym produktem ubocznym powstającym w wyniku działania ClO_2 jest jon chlorynowy (ClO_2^-), którego aktywność bakteriostatyczna przyczynia się do długotrwałego działania ClO_2 w sieci. Chloryn odgrywa rolę spowalniacza wzrostu odżywiających zarodków (np. *Pseudomonas putida*) i wykazuje działanie usmiertniające. Toksyczność jonu chlorynowego była przedmiotem licznych badań, które pozwoliły Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) na ponowne określenie w 2003 r. dawki, przy której jego obecność w wodzie pitnej **nie stwarza zagrożenia dla zdrowia ludzkiego**. Na podstawie zaktualizowanych danych toksykologicznych stwierdzono, że pozostałość jonu chlorynowego w wodzie pitnej, sięgająca **0,7 – 0,8 mg/l, nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludności**.

ClO_2 jest szczególnie aktywny wobec *Cryptosporidium parvum*. W 1993 roku przez Millwaukee przeszła fala zakażeń gastryczno-jelitowych, liczbę zarażonych określono na 403 tysiące, z tego 4 tysiące wymagało hospitalizacji. Objawy u zarażonych osób były podobne do towarzyszących grypie jelitowej (wodniste biegunki i bóle brzucha, wymioty i gorączka), zmarło 100 osób. Ta wodnopochozna epidemia kryptosporydiozy była największą epidemią na świecie spowodowaną nieskutecznym procesem uzdatniania i dezynfekcji wody.

Wartości Cxt (w mg.min/l) wynoszą odpowiednio 160 dla ClO_2 w stosunku do ponad 14000 dla chloru i chloramin.

W przypadku szczepów wiciowca jelitowego *Giardia muris*, chlor, chloraminy i promieniowanie UV są nieskuteczne; w zależności od warunków Cxt ClO_2 zmienia się w zakresie od 7 do 18 mg.min/l, podczas gdy dla Cl_2 w zakresie 30 do 600 mg.min/l i 1400 mg.min/l dla chloramin. Istotnym źródłem wystąpienia epidemii giardiozy u ludzi jest woda wodociągowa, którą nieodpowiednio uzdatnia się i dezynfekuje. Podobnie w przypadku *Salmonellae typhosa* i *paratyphi* niskie zawartości dwutlenku chloru (0,1 mg/l) są już bardzo skuteczne. *Clostridium perfringens* – laseczka zgorzeli odpowiadająca za wywołanie zgorzeli gazowej i ostre zatrucia pokarmowe – jest odporna na działanie Cl_2 i jego pochodnych. ClO_2 wykazuje Cxt w przedziale 10–20 mg.min/l, a więc b. dużą skuteczność. Przeciw tej cyście pasożytowej jest też aktywny jon chlorynowy (ClO_2^-). Podczas skażenia wód rzeki Dunajec *Clostridium perfringens* w lutym/marcu 2003 roku

i zamknięciu wodociągu w Nowym Targu dwutlenek chloru okazał się jedynym skutecznym biocydem. Również analogiczne skażenie wody w **Suchej Beskidzkiej** zostało opanowane między innymi poprzez prowadzenie dezynfekcji dwutlenkiem chloru.

W stosunku do *Legionella* szczególnie ważna jest skuteczność biocydowa dwutlenku chloru wobec tworzonej biowarstwy, w przypadku której jest nieskuteczny chlor. Skuteczność ClO_2 wobec wirusów została dowiedziona w latach czterdziestych ub. wieku, szczególnie w przypadkach, kiedy pH środowiska jest zasadowe, w obecności azotu amonowego i przy wysokim zapotrzebowaniu na środek dezynfekujący. ClO_2 jest bardzo skuteczny przeciwko rotawirusom, które są przyczyną występującego na świecie wirusowego ostrego zapalenia żołądka i jelit. Rotawirusy, które występują także w wodach głębinowych, są odporne na chloraminy, promienie UV oraz ozon. W niszczeniu glonów takich jak *Scenedesmus Quadricauda*, *Monoraphidium minutum*, *Chlorella minutissima*, *Chlamydomonas sp.*, *Euglena gracilis* itp. w procesie utleniania wstępnego dwutlenek chloru okazuje się 2 do 10 razy bardziej skuteczny niż chlor, dla dawek od 0,3 do 1 mg/l. Dowiedziono skuteczności ClO_2 w procesie usuwania złego smaku i zapachu wynikającego z obecności alg. **Cyjanobakterie**, czyli sinice, są zatem skutecznie usuwane za pomocą ClO_2 , nawet przy stężeniem resztkowym w sieci na poziomie 0,1 mg/l.

| Mikroorganizm | ClO_2 ppm | czas kontaktu | dezaktywacja % |
|------------------------|--------------------|---------------|----------------|
| Staphylococcus aureus | 1 | 60 sec. | 99,999 |
| Escherichia coli | 0,15 | 300 sec. | 99,9 |
| Escherichia coli | 0,25 | 60 sec. | > 99,999 |
| Streptococcus | 1 | 15 sec. | > 99,999 |
| Pseudomonas aeruginosa | 1 | 60 sec. | > 99,999 |

Podsumowując należy zauważyć, że w przypadku uzdatniania wód o podwyższonym ryzyku skażenia bakteriologicznego nie jest możliwe zastąpienie procesu dezynfekcji środkami chemicznymi (zwłaszcza o przedłużonym działaniu w sieci wodociągowej, a takim jest ClO_2) dezynfekcją metodami fizycznymi. Właściwe wdrożenie, kontrola oraz dozowanie dwutlenku chloru zapewnia stabilność bakteriologiczną wody nie tylko na ujęciu, lecz również w sieci wodociągowej. Doświadczenia z wdrożenia tej technologii (Nowy Targ, Sucha Beskidzka) wskazują na możliwość zapewnienia czystej bakteriologicznie wody nawet przy bardzo dużym i długotrwałym skażeniu ujęcia wody. Oddziaływanie dwutlenku chloru na szerokie spektrum organizmów, jego długie pozostawianie w sieci wodociągowej oraz możliwość stosowania niskich dawek znacząco poprawia jakość wody również w odniesieniu do parametrów organoleptycznych.

Brenntag Polska Sp. z o.o. od szeregu lat wdraża dezynfekcję dwutlenkiem chloru w oparciu o technologię oraz doświadczenie firmy ARKEMA S.A. (dawniej ATOFINA). Oferujemy nie tylko chemikalia do generowania ClO_2 lecz również metodyki pomiarowe resztkowego dwutlenku chloru oraz badania zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru.

BRENNTAG

Brenntag Polska Sp. z o.o.

ul. J Bema 21, 47-224 Kędzierzyn-Koźle
tel. (077) 47 21 540, fax (077) 47 21 600
www.brenntag.pl