

ZMĚNY KONCENTRACE ASIMILOVATELNÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU (AOC) PODÉL TECHNOLOGICKÉ LINKY S OZONIZACÍ A FILTRACÍ AKTIVNÍM UHLÍM

Doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.^{1,2)}, Ing. Pavel Dobiáš¹⁾ RNDr. Dana Baudišová, Ph.D.³⁾

¹⁾ W&ET Team, Box 27, Písecká 2, 370 11 České Budějovice

²⁾ FCh VUT v Brně

³⁾ VÚV T.G.M., v.v.i., Podbabská 2582/30, 160 00 Praha 6

p.dolejs@tiscali.cz, pavel.dobias@post.cz, dana_baudisova@vuv.cz

Úvod

V tomto příspěvku prezentujeme výsledky stanovení asimilovatelného organického uhlíku (AOC) v průběhu úpravy pitné vody, které jsme získali při modelových experimentech na ÚV Plzeň. Stanovení různých forem biologicky dobře rozložitelného organického uhlíku se stává v posledních letech významnou součástí hodnocení kvality upravené vody. Je to proto, že tento parametr ukazuje na potenciální možnosti sekundárního znečištění upravené vody růstem mikroorganismů v distribuční síti a to i za přítomnosti normovaných koncentrací chlóru či jiných desinfekčních činidel. AOC, podobně jako BDOC, je vlastně mírou koncentrace organického substrátu přístupného pro mikroorganismy. Některé vyspělé vodárenské společnosti (například v Holandsku či Německu) na rozdíl od udržování zbytkového desinfekčního činidla v distribuční síti dosahují minimalizací koncentrací biologicky dobře rozložitelného uhlíku toho, že provozují distribuční systém zcela bez zbytkového desinfekčního činidla a růst bakterií limitují tím, že upravená voda neobsahuje organický substrát.

Význam stanovení AOC pro kvalitu pitné vody

Dostupnost živin ovlivňuje růstovou rychlost buněk a metabolickou aktivitu populací, což ovlivňuje i případný vývoj biofilmu. Základními živinami pro bakterie jsou uhlík, dusík a fosfor, které jsou vyžadovány v poměru zhruba 100:10:1 (C:N:P). Ačkoliv v upravené vodě je uhlík přítomen ve formě huminových kyselin, fulvokyselin, cukrů, proteinů a karboxylových kyselin, může být organický uhlík často limitujícím prvkem růstu v distribuční síti [1].

Rozložitelný organický substrát má také významný vliv na vznik biofilmů [2]. Snížením koncentrace uhlíku by měl být proto limitován i jejich růst. Separační procesy na úpravě pitné vody sice přispívají ke snížení obsahu uhlíku ve vodě vstupující do distribuční sítě, ale stále zůstává relativně vysoká koncentrace pozadí organických látek. Asimilovatelný organický uhlík (AOC) je část rozpuštěného organického uhlíku (DOC), která může být rychle využita vodními mikroorganismy pro růst. AOC často tvoří minoritní část DOC (0.1 až 9.0 %). Mezi koncentrací AOC a růstem heterotrofních bakterií byl zjištěn vzájemný vztah, na jehož základě byla jako doporučená limitní hodnota AOC pro pomnožení heterotrofních bakterií ve vodách stanovena koncentrace

< 50 µg/l. Avšak jak ukázal van der Kooij [3], *Aeromonas* spp. může přežívat i při koncentracích AOC nižších než 10 µg/l. Bakteriální počty by se měly odstraněním asimilovatelného organického uhlíku snižovat, avšak snižování obsahu uhlíku v pitné vodě na méně než 10 µg/l by vyžadovalo rozsáhlé investice do inovace technologických linek mnoha úpraven a bakterie schopné růstu v extrémně oligotrofních podmínkách by s velkou pravděpodobností stejně perzistovaly dál. Nicméně snižování koncentrací biologicky dobře rozložitelných organických látek je bezpochyby dnes stále více považováno za směr, kterým je možné dosahovat velmi dobré kvality pitné vody u spotřebitele.

Mikrobiální růst v pitných vodách může být regulován rovněž dostupností fosforu. Např. ve finských pitných vod byla zjištěna slabá korelace mezi AOC a mikrobiálním růstem, mikrobiální růst naopak dobře koreloval s dostupností fosforu [4 - 6]. Podobné výsledky byly zjištěny také v Norsku [7] a Japonsku [8]. Tato zjištění jsou v zásadním rozporu s výsledky především z USA, kde provedené studie naznačují, že dávkování ortofosfátů do pitné vody nezvýšilo růst biofilmů na železném potrubí *in situ* či v simulovaných podmínkách [9, 10]. Místo toho se v USA a dalších státech naopak věří, že limitujícím faktorem bakteriálního růstu je organický uhlík [3]. Zjevný rozpor se v poslední době snaží vysvětlit některé studie, které dokládají, že železné potrubí je potenciálně významným zdrojem fosforu [11] a i při absenci fosforu v upravené vodě může množství fosforu uvolněné z korodovaného železného potrubí být dostatečné pro podporu růstu bakteriálních biofilmů na povrchu potrubí.

Vliv koncentrace dezinfekčních činidel na růst mikroorganismů ve vodě a biofilmu

Přichycení na povrchu potrubí poskytuje bakteriím značnou rezistenci k dezinfekčním prostředkům. Bakterie biofilmů vykazují obvykle odlišný fenotyp s relativně vysokou rezistencí k biocidům [12, 13] a obecně platí, že bakterie v biofilmu jsou obvykle více rezistentní proti chemické dezinfekci než planktonní bakterie ve volné vodě. Nicméně, tloušťka biofilmu a aktivita biofilmu jistě jsou do určité míry inhibovány dezinfekcí volným chlórem. Např. tloušťka biofilmu ~ 10³ pg ATP/cm² v přítomnosti koncentrace chlóru < 0.05 mg/l byla o dva řády vyšší než tloušťka ~ 10 pg TP/cm² v přítomnosti chlóru o koncentraci 0.30 mg/l [14]. Po svém vstupu do distribučního systému však dezinfekční činidlo reaguje bezprostředně jak s chemickými látkami tak s organismy. Výsledkem je postupné snižování koncentrace zbytkového dezinfekčního činidla. Snaha o udržování zbytkových koncentrací tak sama o sobě není prevencí bakteriálního růstu. Např. ke snížení bakteriálních biofilmů o 2 log jednotky bylo nutné použít 1-2 mg volného chlóru/l, ale biofilm byl stále přítomen s množstvím živých buněk 10³ KTJ/cm [15].

Norton a LeChevallier [16] ve své studii zjistili, že biofilmy se mohou rychle tvořit i v přítomnosti 1-2 mg/l zbytkových koncentrací volného chlóru. Vzorke biofilmů z železného potrubí ošetřeného chlórem po 3-8 týdnech inkubace vykazovaly průměrné počty živých buněk 5.1 x 10³ KTJ/cm² a lišily se signifikantně od biofilmů na povrchu plastového potrubí (1.1 x 10³ KTJ/cm²). To indikuje, že dezinfekční účinnost volného chlóru byla ovlivněna povrchem potrubí a potvrzuje předchozí zjištění, že korozní produkty poskytují zvýšenou ochranu před dezinfekcí volným chlórem [10].

Norton a LeChevallier [16] ve své studii také zjistili, že dezinfekce chlórem nejen snižuje živé bakteriální počty, ale je rovněž selekční pro grampozitivní bakterie. Skutečnost, že grampozitivní bakterie přežívají chloraci volným chlórem lépe než gramnegativní bakterie potvrdili jiní autoři již dříve. Lepší přežití je pravděpodobně v důsledku silnější buněčné stěny grampozitivních bakterií.

Fyziologické reakce biofilmů na dezinfekci jsou poměrně široké a mohou se lišit v závislosti na typu použitého dezinfekčního prostředku. Např. živé počty bakterií biofilmu a respirační aktivita byly dezinfekcí ovlivněné mnohem více než membránový potenciál a rychlost tvorby RNA. Obecně platí, že bakterie v biofilmech vykazují často vyšší rezistenci proti dezinfekčním prostředkům, jako je např. chlór. Tuto rezistenci biofilmu k biocidům vysvětluje několik mechanismů, např. v důsledku omezeného pronikání dezinfektantu přes biofilmovou matici.

Souvislosti adsorpce na aktivním uhlí s dalšími technologickými procesy

Při návrhu použití adsorpce jako technologického stupně, která se realizuje filtrací přes vrstvu aktivního uhlí, je často zvažována možnost kombinace s ozonizací. K této problematice vyšel velmi zajímavý článek [17], který posuzuje jednak vlivy na odstranění asimilovatelného organického uhlíku (AOC) z upravované vody a jednak ukazuje možné vlivy použití ozonizace v technologické lince úpravní pitné vody. Snížení vysokých koncentrací AOC je možné dosáhnout nejnáze adsorpcí na aktivním uhlí. Z výsledků naměřených v Belgii se ukázalo, že pouze ve dvou případech ze šesti se průchodem filtrem s aktivním uhlím koncentrace snížila na hodnoty nižší než byly před ozonizací. Zbylé čtyři odběry prokázaly, že ani filtrace aktivním uhlím „nenapravila“ zhoršení kvality vody po ozonizaci v klíčovém parametru biologické stability pitné vody - AOC. Vždy je však po ozonizaci pozorován významný nárůst koncentrací AOC ve vodě oproti stavu před ozonizací.

Sumarizaci údajů o účincích ozonizace na koncentrace AOC prezentuje [18]. Ukazuje se, že ozonizace zvyšuje koncentrace AOC o 200 až 2300 %. Na úpravně vody v Helsinkách zjistili, že nejvyšší „výťažnost“ AOC je při poměru 0.4 – 0.5 O₃/TOC [mg/mg]. Při těchto poměrech je také dosaženo nejvyšších koncentrací BDOC. V souhrnu je pak ukázáno, že při použití ozónu pro předoxidaci surové vody, pro oxidaci mikropolutantů v již předupravené vodě i pro desinfekční ozonizaci je nezbytné tento proces velmi dobře navrhnout a provozovat, protože bude doprovázen významnými změnami v koncentracích biologicky snadno rozložitelných organických látek.

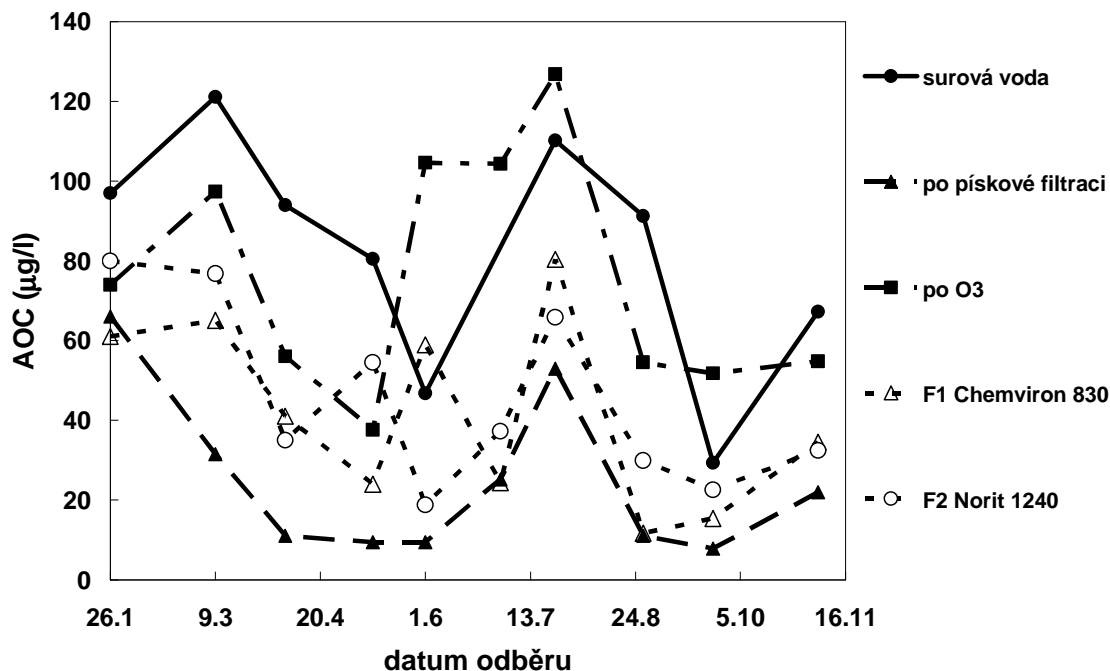
Ze všech uvedených skutečností je vidět, že snaha o dosažení co nejnižších koncentrací biologicky snadno rozložitelných látek v upravené pitné vodě je velmi významná. Pro dosažení cíle vysoké kvality pitné vody se nelze spoléhat, (ve snaze potlačit růst mikroorganismů v distribuční síti), jen na přítomnost zbytkových koncentrací desinfekčních činidel. Proto jsme se problematice AOC podrobně věnovali v této studii.

Změny koncentrace AOC podél technologické linky úpravní a po filtraci GAU

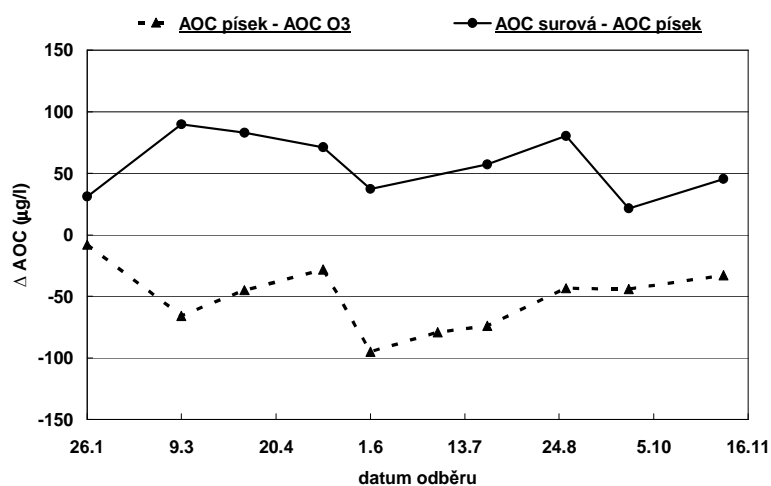
Obr. 1 prezentuje sumárně výsledky stanovení AOC podél technologické linky úpravní vody Plzeň, kde jsme po dobu téměř jednoho roku provozovali modelové filtry s granulovaným aktivním uhlím (GAU). Výsledky ukazují velmi zajímavé informace,

pravděpodobně u nás ještě nepublikované, které jsou ve shodě s poznatky ze zahraniční literatury, které jsme pro ilustraci uvedli ve stručnosti v předchozích kapitolách.

Z výsledků je zřejmé, že první a druhý separační stupeň úpravy vody výrazně snižují koncentraci AOC. Z obr. 1 je vidět, že po pískové filtraci jsou v celém sledovaném období stabilně dosahovány nejnižší koncentrace AOC. Vidíme také, že ozonizace výrazně zvyšuje koncentrace AOC. Po ozonizaci je někdy dosahováno vyšších hodnot AOC než byly tyto hodnoty v surové vodě v řece Úhlavě. Obr. 1 také ukazuje schopnosti dvou vybraných typů GAU odstranit AOC.



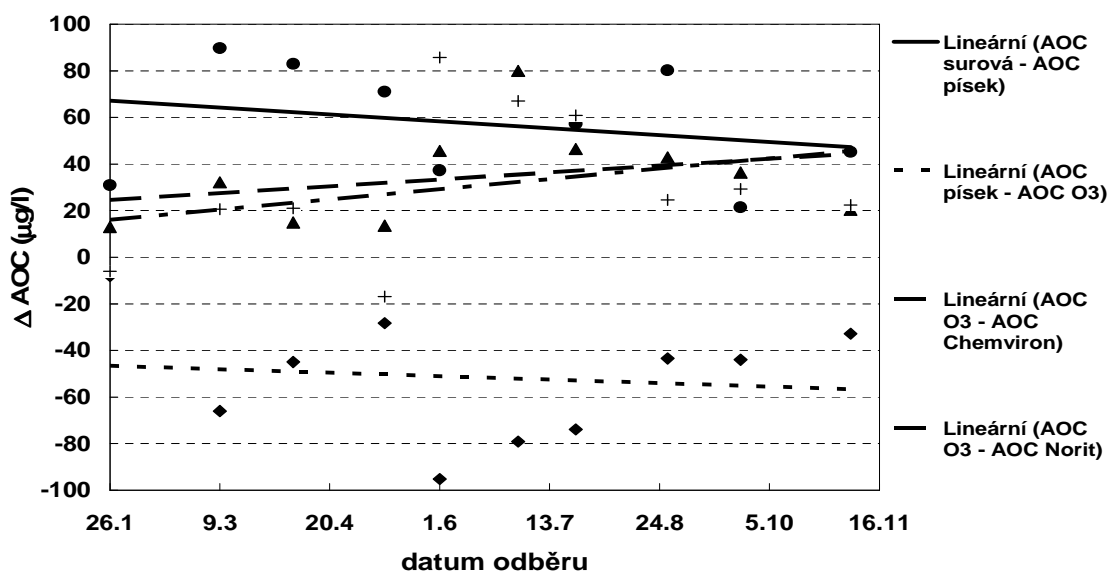
Obr. 1. Koncentrace AOC při poloprovozních experimentech v surové vodě a podél technologické linky úpravy (2007)



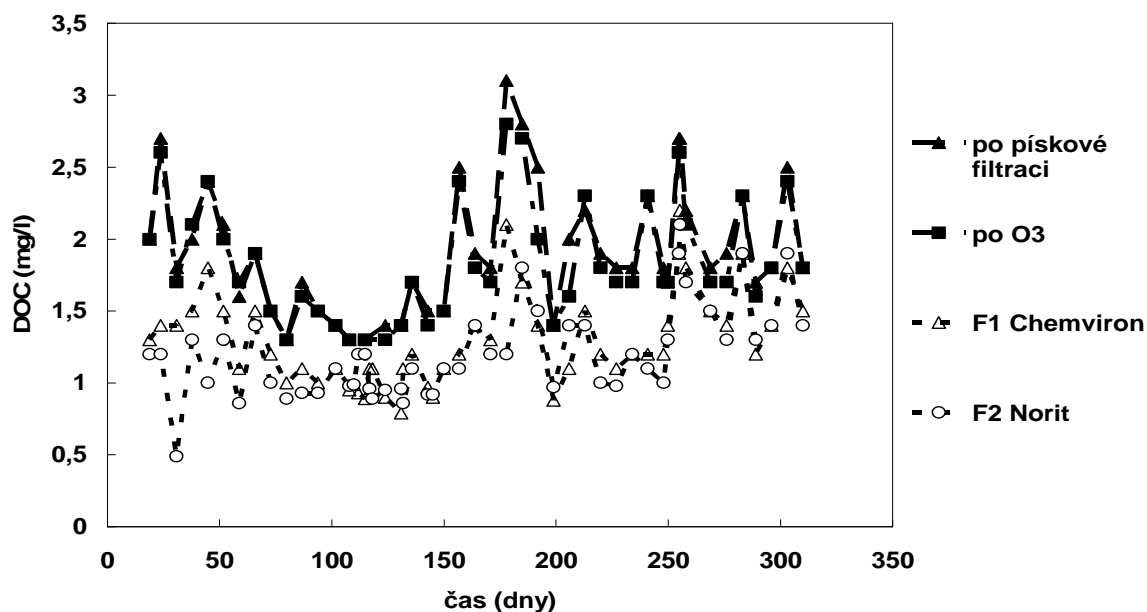
Obr. 2. Rozdíly koncentrací AOC v surové vodě a po pískové filtraci resp. po pískové filtraci a ozonizaci

Abychom výsledky zhodnotili podrobněji, připravili jsme z naměřených dat další obrázky. Na obr. 2 jsme vynesli rozdíly mezi koncentrací AOC v surové vodě a po pískové filtraci. Vidíme, že první a druhý separační stupeň výrazně snižují koncentraci

AOC a naopak, že ozonizace výrazně zvyšuje koncentrace AOC a rozdíl hodnot má tedy záporné znaménko.



Obr. 3. Trendy všech rozdílů koncentrací AOC ve vodě mezi jednotlivými stupni technologické linky úpravy a za kolonami s GAU (2007)



Obr. 4. Hodnoty DOC za celé experimentální období provozu modelových kolon s GAU

Zajímavé je vynesení trendů těchto rozdílů, které je na obr. 3. Vidíme, že zatímco ve sledovaném období jsou trendy pro surovou vodu a vodu po ozonizaci mírně klesající a jsou téměř rovnoběžné s osou X (čili zvýšení koncentrace AOC ozonizací oproti koncentraci ve vodě po filtraci je možné zhruba označit jako stabilní), trendy u obou kolon s aktivním uhlím jsou naopak stoupající. To znamená, že s postupem času se zvyšuje schopnost obou aktivních uhlí odstraňovat AOC z vody. To má pravděpodobně souvislost se zapracováním obou filtrů s aktivním uhlím jako biologicky oživeným aktivním uhlím. Na obr. 4 je porovnání koncentrací DOC, ze kterého vidíme, že

ozonizací téměř nedochází ke snížení koncentrace DOC, avšak zřejmě jen ke změnám struktury zbytkových organických látek obsažených v ozonizované vodě.

Závěry

1. První a druhý separační stupeň na ÚV Plzeň velmi výrazně snižují koncentraci asimilovatelného organického uhlíku (AOC) přítomného v surové vodě.
2. Ozonizace zvyšuje koncentrace AOC a to i nad hodnoty, které byly v surové vodě z řeky Úhlavy.
3. Filtrace granulovaným aktivním uhlím jen obtížně snižuje koncentrace AOC na hodnoty blízké se koncentracím AOC dosaženým po pískové filtraci.
4. Trendy změn účinnosti aktivního uhlí na odstranění AOC ukazující na postupné zvyšování účinnosti s dobou provozu filtrů, navozují možnost vzniku biologicky osídleného aktivního uhlí (BAC), které prodlužuje životnost náplně filtrů a také zvyšuje jejich sorpční účinnost a kapacitu a ekonomizuje tím jejich provoz.

Literatura

1. LeChevallier M.W., Schulz W., Lee R.G.: Bacterial nutrients in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 3: 857-862, (1991).
2. Rulík M.: Biofilmy ve vodárenství. Sborník konference „Pitná voda 2006“, s. 51-68. W&ET Team, Č.Budějovice 2006.
3. van der Kooij D.: Nutritional requirements of aeromonads and their multiplication in drinking water. *Experientia* 47: 444-446 (1991).
4. Keinänen M.M., Korhonen L.K., Lehtola M.J., Miettinen I.T., Martikainen P.J., Vartiainen T., Suutarim M.H.: The microbial community structure of drinking water biofilms can be affected by phosphorus availability. *Appl. Environ. Microbiol.* 68,1: 434-439 (2002).
5. Lehtola M.J., Juhna T., Miettinen I.T., Vartiainen T., Martikainen P.J.: Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and Latvia. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 31: 489-494 (2004).
6. Miettinen I.T., Vartiainen T., Martikainen P.J.: Phosphorus and bacterial growth in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 63,8: 3242-3245 (1997).
7. Charnock C., Kjønnø O.: Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking water. *Water Res.* 34: 2629-2642 (2000).
8. Sathasivan A., Ohgaki S., Yamamoto K., Kamiko N.: Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system. *Water Sci. Technol.* 35: 37-44,(1997).
9. Camper A.K., Brastrup K., Sandvig A., Clement J., Spencer C., Capuzzi A.J.: Effects of distribution systems materials on bacterial regrowth. *J. AWWA* 95: 107-121 (2003).
10. LeChevallier M.W., Lowry C.D., Lee R.G., Gibbon D.L.: Examining the relationship between iron corrosion and the disinfection of biofilm bacteria. *J. AWWA* 85,7: 111 – 123 (1993).
11. Morton S.C., Zhang Y., Edwards M.A.: Implications of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems. *Water Res.* 39: 2883-292 (2005).
12. Cochran WL, McFeters GA, Stewart PS (2000): Reduced susceptibility of thin *Pseudomonas aeruginosa* biofilms to hydrogen peroxide and monochloramine. *J. Appl. Microbiol.* 88,3: 22-30
13. Morató J, Codony F, Mir J, Mas J, Ribas F (2003): Microbial response to disinfectants. pp. 657-693. In: Mara D, Horan N (eds.): *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Academic Press, London
14. Hallam NB, West JR, Forster CF, Simms J (2001): The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Water Res.* 35,17: 4063-4071
15. Mara D, Horan N (2003): *Handbook of water and wastewater microbiology*. Academic Press, London, 819 pp.
16. Norton CD, LeChevallier MW (2000): A pilot study of bacteriological population changes through potable water treatment and distribution. *Appl. Environ. Microbiol.* 66,1: 268-276
17. Polanska M., Huysman K., van Keer Ch.: Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water. *Water Research* 39, 2259–2266 (2005).
18. Prévost M. a kol.: Biodegradable organic matter in drinking water treatment and distribution. AWWA, Denver, CO 2005.