

Parametr grupowy AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia wód związkami chlorowcoorganicznymi

Andrzej Bellok*

Gospodarcza działalność człowieka sprzyja ciąglemu tworzeniu się wielu szkodliwych związków chemicznych, których pozostałości mogą podlegać nagromadzeniu w środowisku. Liczba związków chemicznych, organicznych i nieorganicznych, według ostrożnych i wciąż aktualizowanych szacunków, mieści się w przedziale od 100 000 do 1 000 000 (Witkiewicz, 1993). W tej liczbie istotną grupę stanowią związki organiczne, mające w swojej budowie zamiast atomu lub atomów wodoru jeden lub kilka chlorowców (Cl, Br, J, F), określane jako: chlorowcoorganiczne, chlorowcopochodne, halogenowe. Ich obecność w wodach powierzchniowych jest skutkiem dość powszechnego jeszcze wysiewania na pola uprawne i lasy chlorowcoorganicznych związków ochrony roślin, odprowadzania ścieków z zakładów chemii organicznej oraz ścieków komunalnych z miast, w których woda uzdatniana jest poprzez chlorowanie, infiltrację odcieków z wysypisk oraz krążenie w środowisku związków halogenoorganicznych emitowanych do atmosfery podczas spalania odpadów komunalnych i przemysłowych, a także ułatwiających się ze wszelkiego rodzaju tworzyw sztucznych. W wodach wielu jezior i rzek stwierdza się podwyższone stężenia m.in. związków grupy polichlorobifenyli — PCB's, polichloroterfenyli — PCT's, chlorowanych pestycydów, dioksyn, furanów oraz trihalometanów THM (Bojakowska, 1994). Szacuje się, że w wyniku uzdatniania wody z użyciem chloru powstaje od 2000 do 3000 związków chloropochodnych (Nawrocki, 1993). Z produkowanych rocznie na świecie 10 kg związków chlorowcoorganicznych przypadających na 1 mieszkańca globu, 9 kg stanowią lotne związki chlorowcopochodne (ich źródłem są najczęściej rozpuszczalniki, środki myjące i odtłuszczające), pozostałe to środki ochrony roślin i produkty dezynfekcji wody. Gromadzeniu się substancji chlorowcopochodnych w środowisku sprzyja ich stosunkowo duża trwałość. Przeciętny czas biologicznego rozkładu tych związków w wodach i glebach, przekracza 2 lata (Namieśnik, 1992). Według opinii toksykologów — opartej głównie na dowodach pośrednich — większość opisanych związków i substancji ma toksyczny, mutagenny i kancerogenny charakter oraz zdolność do biologicznej kumulacji (Namieśnik & Jaśkowski, 1995). Wiele związków, spośród licznej grupy chlorowcopochodnych, jest znanych i na obecnym poziomie techniki analitycznej identyfikowanych i oznaczanych. Jednak razem z nimi występują organiczne składniki chemiczne o dotąd nie rozpoznanej strukturze.

Czynnikiem ograniczającym możliwości analityczne jest występowanie tych związków w stężeniach mikrośladowych (rzędu 10^{-9} — 10^{-12}), wymagających stosowania metod rozdzielania (izolacji) i zateżania. Istotny w ostatnich latach wzrost liczby oznaczonych związków organicznych — wśród nich chlorowcoorganicznych — jest efektem zastosowania w metodach chromatograficznych, nowych źródeł detekcji (detektorów wychwyty elektronów GC/ECD) i spektrometrii masowej GC/MSD. Niemniej jednak, komple-

ksowa kontrola stężeń tak dużej liczby substancji chlorowcopochodnych jest praktycznie niemożliwa. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu, jest wprowadzenie umownych parametrów grupowych lub sumarycznych, wskazujących na łączne stężenie grupy związków o takich samych lub podobnych zachowaniach wobec przyjętej procedury analitycznej (najczęściej sposobu wydzielenia związku i jego zateżania).

Parametry sumaryczne są stosowane z dużym powodzeniem w ocenie jakości wód i ścieków. Spośród znanych i badanych parametrów sumarycznych należy wymienić: TC — węgiel całkowity (ogólny), TOC — całkowity węgiel organiczny oraz TIC — całkowity węgiel nieorganiczny (węglanowy). Parametry grupowe wskazujące na zawartość organicznych substancji chlorowcopochodnych to m.in. VOX — lotne związki chlorowcoorganiczne (lub chlorowiec organiczny np. VOCl), EOX — ekstrahowalne związki chlorowcoorganiczne, POX — wydmuchiwane (odpędzone) związki chlorowcoorganiczne i wreszcie AOX — adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (Hütter, 1994).

AOX to parametr grupowy, świadczący o występowaniu w próbce wody takiego związku lub grupy związków chlorowcoorganicznych, które są adsorbowalne na węglu aktywnym, a więc AOX (skr. z ang. — *adsorbable organic halogenated compounds*, gdzie $X = Cl + Br + J$). Właściwość powierzchni czynnej węgla aktywnego, umożliwia wydzielenie większości obecnych w wodzie związków chlorowcoorganicznych.

Międzynarodowa norma analityczna ISO 9562, jako miarę parametru AOX uznaje łączne stężenie Cl + Br, których wyniki oznaczeń po przeliczeniu, są podawane w $\mu\text{g Cl/l}$. W wodach pitnych, niezależnie od pochodzenia, występuje zawsze pewna ilość związków chlorowcoorganicznych, a parametr AOX mieści się w granicach 1–50 $\mu\text{g Cl/l}$. W Niemczech, na podstawie wielkości parametru grupowego AOX, przyjęto następującą klasyfikację zanieczyszczenia wód związkami organicznymi zawierającymi chlorowce (Hütter, 1994):

stężenie AOX w $\mu\text{g Cl/l}$	zanieczyszczenie
<1–5	mierne
5–20	słabe
20–40	duże
>40	b. duże

Obowiązujące w Polsce przepisy normatywne jakości wód pitnych oraz ochrony wód powierzchniowych nie uwzględniają stosowania parametru AOX. Wynika to głównie z braku odpowiedniej aparatury i w konsekwencji doświadczenia analitycznego służb badających jakość wód. Tylko nieliczne, specjalistyczne laboratoria wykonują oznaczenia zawartości konkretnego związku lub grupy związków chlorowcoorganicznych w wodach.

Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska zaleca stosowanie parametru AOX w monitoringu jakości wód podziemnych jako wskaźnika o charakterze ogólnym, który

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

określa sumę związków organicznych zawierających chlor (Witczak & Adamczyk, 1995).

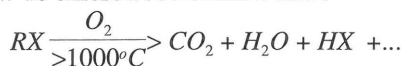
Zasada metody oznaczania AOX w wodach

Oznaczenie parametru AOX wykonuje się po wydzieleniu z próbki wody związków organicznych, w tym chlorowcoorganicznych, poprzez ich adsorpcję na węglu aktywnym. Zaadsorbowane związki odzyskuje się następnie metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami bądź desorpcją termiczną. W przypadku ekstrakcji rozpuszczalnikami, końcowy pomiar zawartości związków chlorowcoorganicznych wykonuje się np. metodą konduktometryczną lub kolorymetryczną (Nawrocki, 1993). Metoda desorpcji termicznej opiera się na spalaniu węgla aktywnego razem z wydzielonymi związkami organicznymi.

Oznaczenie parametru AOX, według adaptowanej w Centralnym Laboratorium Chemicznym metody, wykonuje się etapami:

— adsorpcja związków chlorowcoorganicznych RX na węglu aktywnym, metodą kolumnową. W adsorberze (kolumnie) następuje najpierw adsorpcja związków organicznych, a następnie wypłukanie z adsorbentu chlorowców występujących w związkach nieorganicznych,

— termiczna desorpcja (rozładowanie) złoża adsorbentu w piecu o początkowej temperaturze 150—200°C (suszenie), gdzie po szybkim podniesieniu temperatury powyżej 1000°C w atmosferze tlenu następuje utlenienie chlorowców do chlorowcowodorów HX :



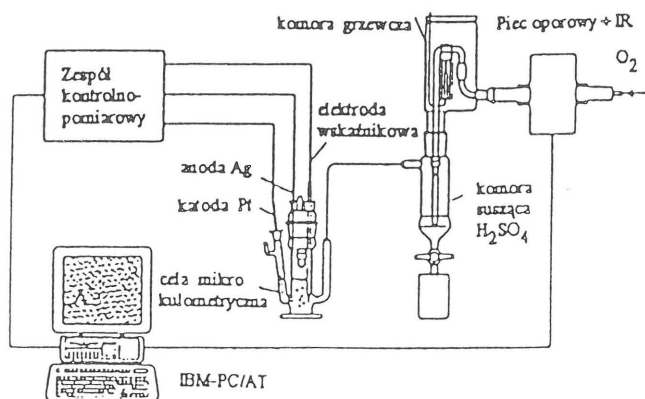
— absorpcję chlorowcowodorów w celi mikrokulometrycznej (ryc. 1) i oznaczenie ilości wagowej chlorowców metodą kulometryczną.

Na ryc. 1 przedstawiono schemat aparatury COULOMAT 7020 Ströhlein z celą mikrokulometryczną do oznaczania parametru AOX metodą miareczkowania kulometrycznego.

Cela mikrokulometryczna wypełniona jest 30 ml elektrolitu, będącego roztworem kwasu octowego z ściśle określoną ilością jonów Ag^+ , wytwarzanych drogą elektrolizy przy stałym punkcie pracy 85 mV (punkt początkowy i końcowy miareczkowania). Chlorowcowodory HX, po przejściu przez układ suszący (H_2SO_4), absorbowane są przez elektrolit, gdzie reagują z jonami Ag^+ . Efektem tej reakcji jest zmiana stężenia jonów Ag^+ wywołana tworzeniem się i wytrącaniem soli AgX wg reakcji:



Zmiana stężenia jonów Ag^+ w elektrolicie jest rejestrowana przez elektrodę wskaźnikową uruchamiającą pracę



elektrod generujących (Ag i Pt), które wprowadzają do roztworu taką ilość srebra, aby uzyskać ustalone na początku analizy stężenie jonów Ag^+ . Zgodnie z prawem Faradaya, ilość produktu wydzielonego w toku elektrolizy, a więc wygenerowania z elektrody srebrnej do elektrolitu odpowiedniej ilości jonów Ag, jest proporcjonalna do ilości elektryczności (ładunku), która przepłynęła przez ten elektrolit. Zmierzony mikrokulometrycznie ładunek elektryczny wskazuje na ilość Ag^+ wydzielonego w toku analizy a więc i na ilość chlorowców biorących udział w reakcji. Cały proces analityczny wraz z niezbędnymi obliczeniami sterowany jest programem komputerowym.

Część doświadczalna

W 1994 r. w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego z inicjatywy Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska, rozpoczęto prace nad laboratoryjną adaptacją metody pomiaru stężenia związków chlorowcoorganicznych w wodzie przy pomocy parametru grupowego AOX i próbą jego zastosowania w badaniach zanieczyszczenia oraz ochrony wód powierzchniowych i podziemnych. Warunki wykonania analizy ustalono na podstawie międzynarodowej normy ISO 9562 „Jakość wody — Oznaczanie adsorbowalnych halogenowych związków organicznych AOX” oraz normę niemiecką DIN 38409 H14.

Przeprowadzone zostały doświadczenia mające na celu uzyskanie danych o:

— powtarzalności procesu adsorpcji związków chlorowcoorganicznych na węglu aktywnym,

— zakresie i dokładności oznaczeń AOX w wodach,

— spodziewanych wielkościach parametru AOX w wodach wglębnych, płytkich wodach gruntowych, powierzchniowych i uzdatnionych miejskich.

— wpływie zasolenia wód na wyniki analiz.

— wymaganej objętości próbki oraz sposobie utrwalania i przechowywania próbek wód do analizy.

Chcąc zbadać skuteczność i powtarzalność procesu adsorpcji przygotowano próbki na bazie wody destylowanej, zawierające określone ilości związku oraz grupy związków chlorowcoorganicznych o różnych właściwościach fizykochemicznych. Próbki zostały poddane adsorpcji na kolumnie SAE II. Preparat uzyskany z kolumny adsorpcyjnej składa się z dwóch oddzielonych warstw węgla aktywnego, przez które została przesączona badana próbka wody:

I — górnej (zasadniczej), w której zaadsorbowane i oznaczone związki chlorowcopochodne stanowią podstawę wyniku analizy,

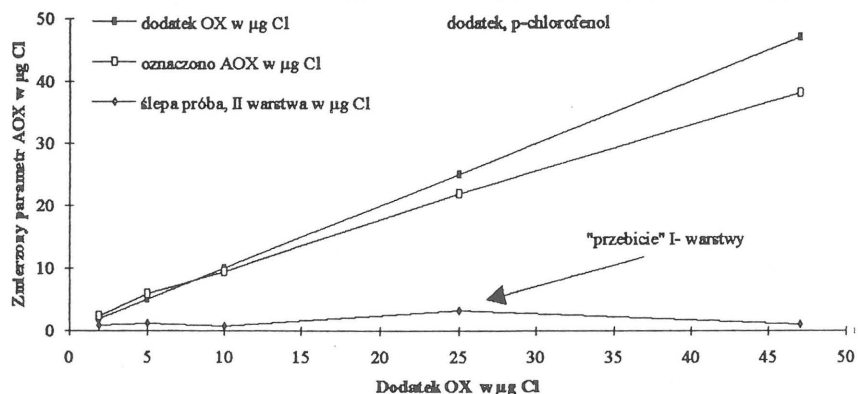
II — dolnej (pomocniczej), która pełni funkcję kontrolną prawidłowego przebiegu adsorpcji. Stężenie AOX w tej warstwie nie powinno być większe niż 10% ilości oznaczonych związków w warstwie zasadniczej.

Z każdej próbki wykonano 3 preparaty w których oznaczono następnie stężenie AOX.

Wyniki oznaczeń parametru AOX w przygotowanych próbkach wody przedstawia tab. 1

Zakres stężeń parametru AOX dla stosowanej metody sprawdzono poprzez wykonanie wzorcowych próbek wody destylowanej, z dodatkiem p-chlorofenolu o stężeniach 2, 5, 10, 25, 47 $\mu\text{g Cl}^-$ w 100 ml wody. Odpowiada to stężeniom

Ryc. 1. Schemat działania analizatora CULOMAT 7020CL STRÖHLEIN



20, 50, 100, 250 i 470 $\mu\text{g Cl}^{-1}$, błędy oznaczeń popełnione w tym zakresie stężeń OX przedstawia ryc. 2. Stężenie Cl^{-} wykryte w pomocniczych warstwach węgla aktywnego charakteryzuje m.in. wielkość i zmienność tła analizy, oraz mogącego wystąpić w trakcie adsorpcji „przebiecia” adsorbentu w pierwszej, górnej warstwie, jako następstwa zakłóceń w procesie adsorpcji (np. zmiany szybkości filtracji). Według ISO 9562 zakres stosowanej metody obejmuje stężenie chlorowców występujących w związkach organicznych, od 10 do 300 $\mu\text{g Cl}^{-1}$. Czynnikiem ograniczającym jest stosowanie metody są:

— rozpuszczalny węgiel organiczny (DOC) w ilości większej niż 10 mg/l.

— chlorki w ilości powyżej 1g/l.

Badając wpływ zasolenia wód na wyniki analiz, oznaczono stężenie Cl^{-} w wodzie destylowanej (tzw. ślepej próbie) z dodatkiem różnych ilości NaCl (Luitjens & Stock, 1992).

Tab.1. Skuteczność i powtarzalność procesu adsorpcji związków chlorowcoorganicznych w kolumnie SAE II mierzona parametrem AOX w symulowanych próbkach wody

Związki chlorowcoorganiczne	Dodatek OX w $\mu\text{g Cl}^{-1}$	Pomiary w $\mu\text{g Cl}^{-1}$				Adsorpcja %
		I	II	III	średnio	
haloareny	7.5	7.9	8.1	8.4	8.1	108*
pentachlorofenol	10.0	10.0	9.8	10.0	9.9	99
p-chlorofenol	20.0	19.6	19.3	19.0	19.3	96
haloalkany	45.0	30.0	29.0	28.3	29.1	65

*wpływ zanieczyszczeń tzw. „ślepej próby”

Uzyskane wyniki przedstawia tab. 2.

W celu określenia zakresu stężeń AOX mogących wystąpić w trakcie analiz rutynowych wykonano analizy próbek wód naturalnych. Do badań pobrano próbki: wód głębszych (studnie wiercone), płytkich wód gruntowych (studnie kopane), wody Wisły na odcinku miejskim Warszawy oraz uzdatnionej wody z wodociągów miejskich Brwinowa i Warszawy.

Próbki wód w ilości 250 ml pobrano do naczyń szklanych do których, przed wypełnieniem próbką, dodano roztworu siarczynu sodowego (aby ograniczyć wpływ czynników utleniających) oraz zakwaszono kwasem azotowym do $\text{pH} = 2$. Utrwalona w powyższy sposób

Ryc. 2. Wpływ stężenia związków organicznych w wodzie na dokładność oznaczenia AOX

próbka może być przechowana w niskich temperaturach przez 2–3 dni. W tym czasie próbka powinna zostać zbadana, lub przesączona przez węgiel aktywny w kolumnie adsorpcyjnej. Zaadsorbowane na węglu aktywnym związki chlorowcoorganiczne, mogą być przechowywane znacznie dłużej, nawet do kilku

miesięcy (Witkiewicz, 1993).

Uzyskane wielkości stężeń AOX w badanych wodach zebrano w tab 3.

Dyskusja wyników badań

Wody powierzchniowe stanowią źródło wody używanej do celów gospodarczych i produkcji wody pitnej, są również wykorzystywane jako odbiorniki ścieków komunalnych i przemysłowych. Zanieczyszczone związkami chlorowcoorganicznymi wody powierzchniowe, szczególnie w rejonach przemysłowych, są poważnym zagrożeniem dla jakości wód podziemnych. Duża trwałość, powszechne występowanie oraz samoczynne, niekontrolowane tworzenie się związków halogenowych, uzasadnia zarówno niepokój geologów a zwłaszcza hydrogeologów o stan wód podziemnych jak i ich zainteresowanie badaniami chemicznymi wód powierzchniowych.

Związki chlorowcoorganiczne powstają prawie wyłącznie wskutek działalności człowieka, a zatem ich obecność w wodach podziemnych — mierzona parametrem AOX — może być wykorzystana jako wskaźnik zanieczyszczenia antropogenicznego. W praktyce, po zbadaniu tła i umownym przyjęciu wielkości granicznych parametru (dla poszczególnych klas czy-

Tab. 2. Wpływ dodatku NaCl na wielkość „ślepej próby” przy pomiarach parametru AOX w wodach

Dodatek Cl^{-} (NaCl) w g/l	„Ślepa próba” w $\mu\text{g Cl}$	
	Centr.Lab. PIG	wg Luitjens & Stock,1992
0,10	1,05	1,00
0,25	1,10	
0,50	1,30	1,10
0,75	1,45	
1,00	1,55	1,40

Tab. 3. Wyniki oznaczeń parametru AOX w wybranych punktach zaopatrzenia w wodę

Próbki wody	Liczba próbek	Stężenie AOX ($\mu\text{g Cl}^{-1}$)
Wody podziemne (studnie wiercone)	5	4–12
Płytkie wody gruntowe (studnie kopane)	2	16–18
Wisła (na odcinku miejskim, Warszawa)	1	66
Wodociąg miejski, Brwinów	1	12
Wodociąg miejski, Warszawa	20	180–330

stości wód), uzyskuje się możliwość szybkiego sygnalizowania o zanieczyszczeniu z pominięciem kosztownych i pracochłonnych analiz z użyciem nowoczesnych technik instrumentalnych. Powyższe stwierdzenia wskazują zarówno na konieczność jak i możliwość skutecznego prowadzenia ciągłych badań „juwenilnej” czystości wód podziemnych, zwłaszcza w rejonach działań górniczych, aglomeracjach przemysłowych i miejskich. Uzyskane dotychczas wyniki badań potwierdzają, zarówno przydatność metody analitycznej jak i celowość prowadzenia obserwacji zmian czystości wód z użyciem tego parametru (Bellok, 1994). Wielkość parametru AOX w obecnie czystych wodach podziemnych nie powinna przekraczać $10 \mu\text{gCl}^{-1}/\text{l}$, a każdy wynik wyższy należałoby uznać za sygnał o wystąpieniu zanieczyszczenia i konieczności ustalenia jego przyczyny.

Znacznie szersze są możliwości stosowania parametru AOX w środowiskowych badaniach wód powierzchniowych i osadów wodnych. Umożliwia on regularną obserwację migracji całej grupy związków chloroorganicznych w aspekcie ekologicznym (np. na obszarach zasilania głównych zbiorników wód podziemnych GZWP, wymagających najwyższej ochrony). Wskaźnik AOX pozwala również na kompleksowe badanie bezpośredniego wpływu aglomeracji miejskich i przemysłowych na zanieczyszczenie związkami chlorowcopochodnymi pobliskich wód powierzchniowych oraz na ocenę jakości wód w sytuacji skumulowanego efektu dużej liczby związków występujących w stężeniach dopuszczalnych.

Interesujące mogą się okazać badania wpływu właściwości sorpcyjnych zarówno masy organicznej jak i części masy mineralnej osadów wodnych, na proces samooczyszczania się wód z halogenowych związków organicznych i gromadzenie się ich w osadach .

Zastosowanie parametru AOX w badaniach jakości wód powierzchniowych jako surowca do produkowania wody miejskiej, przebiegu procesu uzdatniania oraz skuteczności oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych jest jak najbardziej celowe, jednak takie badania wykraczają poza sferę zainteresowania geologów.

L i t e r a t u r a

- BELLOK A. 1994 — [W:] Monitoring jakości zwykłych wód podziemnych—sieć krajowa. Wstępne wyniki oznaczeń w wodach sumy adsorbowalnych halogenowych związków organicznych AOX za pomocą aparatu Coulomat 7020 CL. PIOŚ, Warszawa.
- BOJAKOWSKA I. 1994 — Instr. Met. Bad. Geol., 53: 147–152.
- HTTER LEONHARD A. 1994 — Wasser und Wasseruntersuchung. Salle + Sauerländer, Frankfurt a/M: 105–125.
- LUITJENS M. & STOCK W. 1992 — AOX in stark salzhaltigen Wässern. Ströhlein GmbH. Verlag, Kaarst.
- NAMIEŚNIK J. (red.) 1992 — Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska. PGdań., Gdańsk: 180–192.
- NAMIEŚNIK J. & JAŚKOWSKI J. 1995 — Zarys ekotoksykologii. Eko-Pharma, Gdańsk: 264.
- NAWROCKI J. 1993 — [W:] Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa: 118–124.
- WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. II. Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa: 437–439.
- WITKIEWICZ Z. 1993 — [W:] Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa: 38–54.