

Iwona LASOCKA-GOMUŁA, Agata MACIOŁEK,
Tomasz JANKOWSKI

Zakład Wody
AQUANET SA Poznań

PRZYCZYNY BRAKU STABILNOŚCI CHEMICZNEJ WODY PODDAWANEJ PROCESOM UZDATNIANIA W SUW „GRUSZCZYN”

CAUSES OF CHEMICAL NON-STABILITY
IN WATER TREATED ON WTP „GRUSZCZYN”

The paper raises an important issue of changes, which place during process of boiling potable water produced on wtp gruszczyn. Aquanet took steps to increase chemical stability of water to ensure good organoleptic quality of boiled water. The article discusses influence of particular ions on water quality during boiling.

1. Wprowadzenie

Ciepła woda i przegotowana w całości są produkowane z wody pitnej. Mimo zmieniomych właściwości, w świetle obowiązującego prawa, obie te wody podlegają tej samej ocenie jakościowej co produkt wyjściowy. Wspólnym kryterium oceny są tu wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61. poz. 417).

Woda ciepła i przegotowana są produktami powstającymi bezpośrednio u odbiorcy, a więc poza zasięgiem odpowiedzialności przedsiębiorstw wodociągowych. Ich odpowiedzialność za jakość wody pitnej oficjalnie kończy się na przyłączy, praktycznie w punkcie zainstalowania wodomierza [1,2]. Ale okazuje się, że są sytuacje, w których przedsiębiorstwa te dobrowolnie angażują się w działania mające na celu zapewnienie odpowiedniej jakości wody przetworzonej w instalacjach u odbiorców. Przykładem tego są starania poznańskiego Aquanet-u w kierunku zapewnienia odpowiedniej jakości wody przegotowanej u odbiorców wody pitnej produkowanej w SUW Gruszczyn.

Pojawił się tam problem okresowego wytrącania się z wody, po jej przegotowaniu, drobnego, białego osadu. Osad ten pozostawał w większości zawieszony w wodzie, wyczuwany przez konsumentów. Należy podkreślić, że osad ten nie pojawiał się w wodzie zimnej, a jedynie po jej przegotowaniu. Zjawisko to miało miejsce w 2007 roku i zostało od strony technicznej już opisane w literaturze [3]. Opisane tam działania

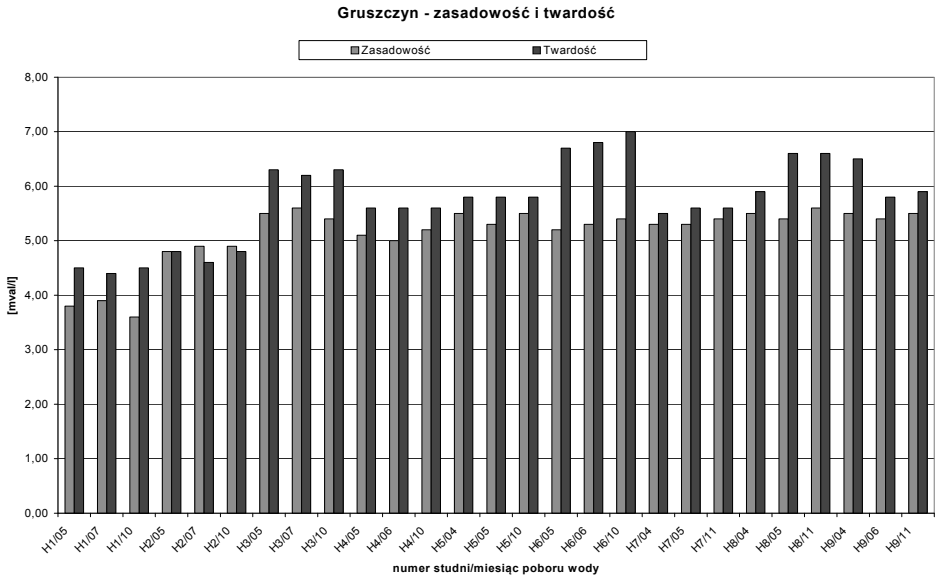
zaradcze Aquanet-u okazały się niewystarczające, ponieważ problem okresowo powraca, chociaż w znacząco mniejszej skali i ze znacznie mniejszą częstotliwością. Dlatego dla dogłębnego zbadania zagadnienia i nadania jemu podstaw teoretycznych Aquanet zaprosił do współpracy pracowników naukowych Zakładu Technologii Uzdatniania Wody na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. W wyniku współpracy powstało opracowanie [4] opisujące wszechstronnie przyczyny obserwowanych zmian równowagi jonowej i nadające nowe kierunki działań zaradczych.

2. Okoliczności powstawania zmian równowagi jonowej

Na początku 2007 r. została zakończona rozbudowa i modernizacja ujęć wód podziemnych (UW) i stacji uzdatniania wody w Gruszczynie (SUW). Rozbudowa UW polegała m.in. na dołączeniu do uprzednio funkcjonujących studni głębinowych w miejscowościach Gruszczyn i Promienko nowych studni głębinowych w Promienku. Dzięki temu zostały wyrównane potencjalne wydajności obu ujęć. Wody z obu ujęć są mieszane przed wejściem do SUW Gruszczyn. Wiadomo było od samego początku, że wody te różnią się od siebie składem jakościowym, ale badania pilotowe nie wykazały negatywnych reakcji wynikających z ich mieszania. W późniejszej praktyce okazało się, że mieszanie wód zimnych nie stwarzało problemów. Problemy pojawiły się w wodzie przegotowanej zwłaszcza w okresach, gdy w wodzie dopływającej z UW do SUW przewagę miały wody z UW Promienko.

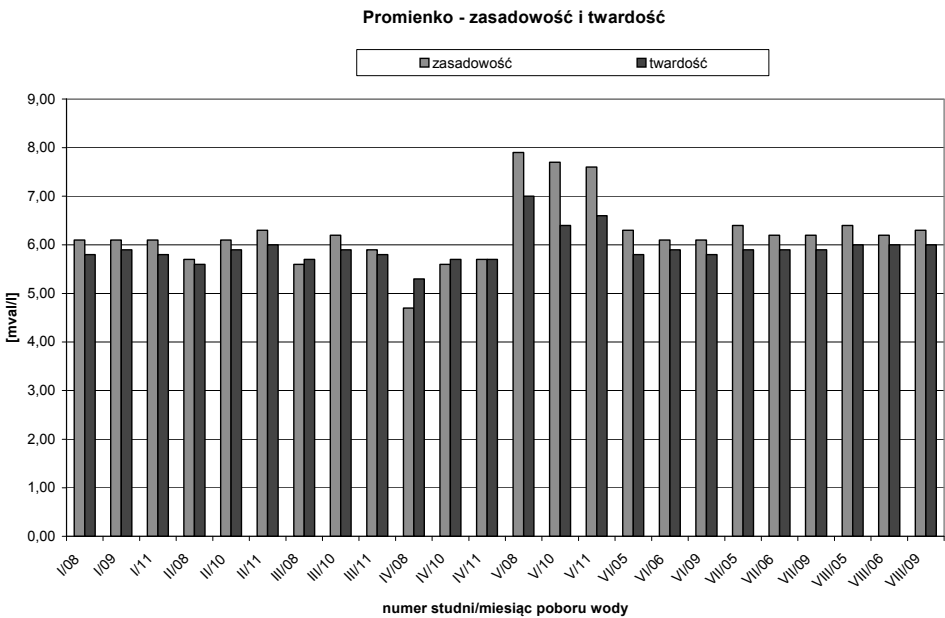
Wody ze studni w Gruszczynie zawierają nieco większą ilość wapnia (ok. 70 – 110 g Ca/m³), podczas gdy wody z Promienka są bogate w magnez (ok. 18 - 22 g Mg/m³). To powoduje, iż wody z obu barier bardzo wyraźnie różnią się stosunkiem Ca/Mg, W Gruszczynie ten stosunek kształtuje się na poziomie ok. 6 – 7 g/m³, w Promienku na poziomie ok. 4 – 5 g/m³. Istotne są tu także różnice we wzajemnym stosunku zasadowości i twardości obu wód. Wielkości te zestawiono na rysunkach 1 i 2. Wody z Gruszczyna charakteryzują się twardością nominalnie wyższą od ich zasadowości. Oznacza to, iż część Ca i Mg występuje w połączeniach z innymi anionami niż wodorowęglany, takimi jak np. siarczany i chlorki. Inną sytuację obserwujemy dla wód ujmowanych w barierze Promienko - tu zasadowości wód są nominalnie wyższe niż ich twardości. To z kolei oznacza, iż za część zasadowości odpowiedzialny jest inny kation np. sodowy.

Nie mniej ważne jest również stężenia soli w obu wodach. Wody ze studni w Gruszczynie są bardziej zasolone, przy czym zdecydowanie w nich więcej jest siarczanów niż chlorków. Wody z Promienka charakteryzują się niską zawartością siarczanów i chlorków, przy czym oba aniony występują w tych wodach na porównywalnych poziomach (rys. 3 i 4). Szczególnie niską zawartość siarczanów i chlorków mają wody ze studni W w Promienku.



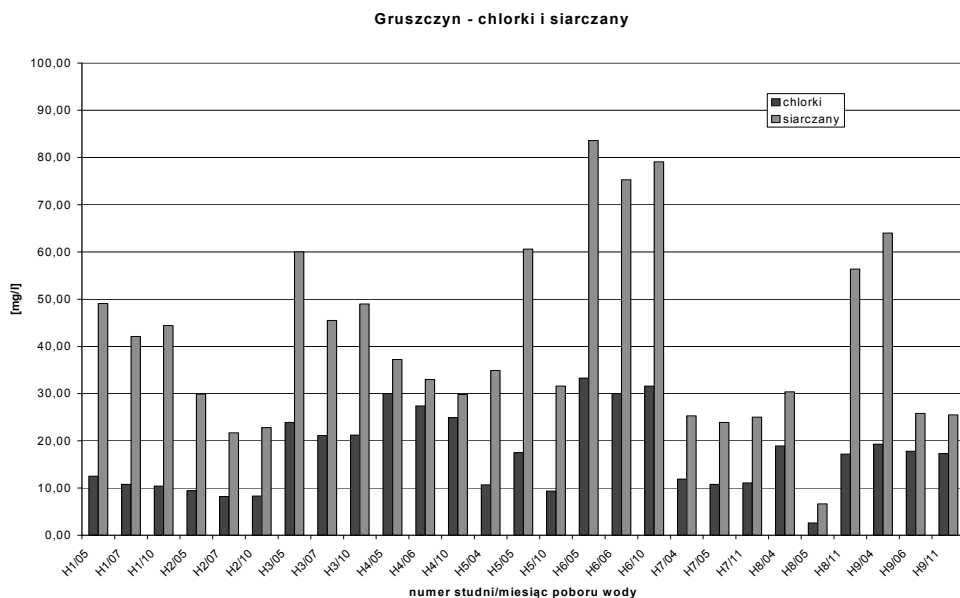
Rys.1. Zasadowość i twardość w wodach z Gruszczyna

Fig. 1. The alkalinity and hardness in Gruszczyn water



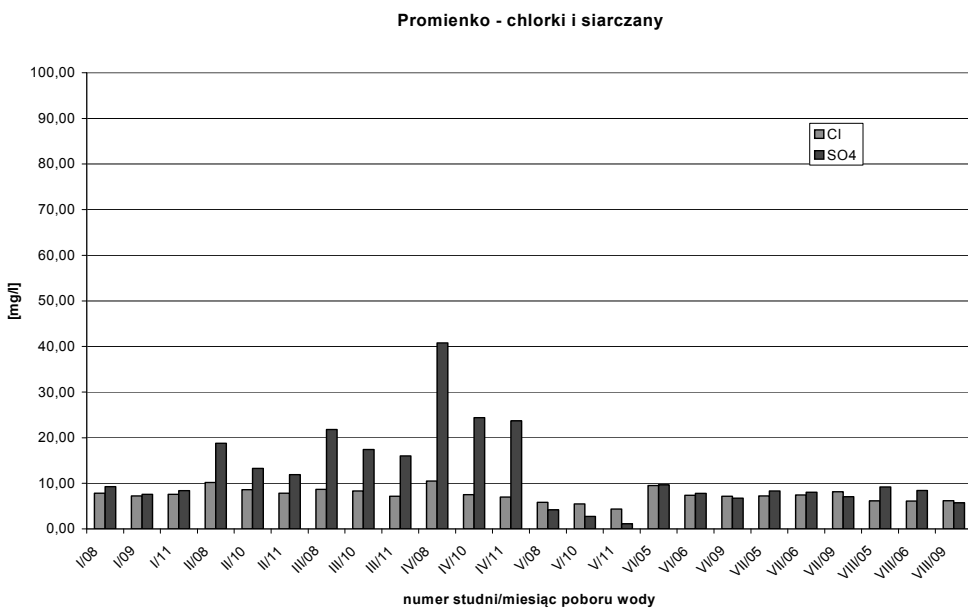
Rys.2. Zasadowość i twardość w wodach z Promienka

Fig. 2. The alkalinity and hardness in Promienko water



Rys.3. Stężenie chlorków i siarczanów w wodach z Gruszczyna

Fig. 3. The chlorides and sulphates concentration in Gruszczyn water



Rys.4. Stężenia chlorków i siarczanów w wodach z Promienka

Fig. 4. The chlorides and sulphates concentration in Promienko water.

2.1. Zmiany jakości wody podczas gotowania

W celach poznawczych zmian jakości ujmowanej wody zostały pobrane próbki wód ze wszystkich studni obu ujęć, które następnie poddano gotowaniu. Podczas tego procesu obserwowano zmiany zachodzące w wodach (twardość, pH, mętność, przewodnicztwo) zwracając szczególną uwagę na zmiany stężeń wapnia i magnezu. Ponadto szczegółowej analizie poddano wytrącony z tych wód osad. Dla porównania podobny eksperyment przeprowadzono także na wodzie z poznańskiej sieci wodociągowej.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, iż podczas gotowania wody zachodziły następujące zjawiska:

- wyraźny spadek stężenia wapnia, znacznie wyższy od podobnych spadków w wodzie z poznańskiej sieci wodociągowej - za wysoki spadek stężenia Ca w wodzie podczas gotowania odpowiedzialna jest z wysoka twardość węglanowa,
- niewielki spadek stężenia magnezu z zaznaczeniem, że ujmowane wody są ogólnie bogate w magnez, który w wodzie z Promienka występuje w rzadko spotykanych wysokich stężeniach - magnez był bardzo słabo rozpuszczalny i pozostawał w roztworze, tylko niewielka część Mg wytrącała się razem z CaCO_3 ,
- spadek przewodnictwa elektrolitycznego wody,
- spadek twardości wody,
- stopniowy wzrost pH podczas gotowania,
- bardzo istotny wzrost mętności wody, znacznie wyższy od podobnej mętności w wodzie z poznańskiej sieci wodociągowej.

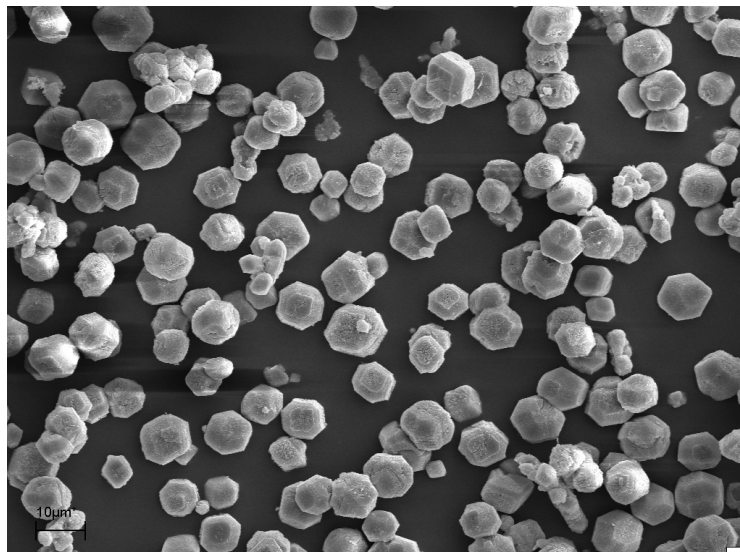
Na wzrost mętności duży wpływ ma zdyspergowany, tworzący się w trakcie gotowania osad.

2.2. Osad wytrącony z ujmowanych wód

Równoległe do badań zmian jakości ujmowanych wód prowadzone były badania wytrącających się z nich w trakcie gotowania osadów. Szybko ustalono, że osad wytrącony z wód ujmowanych w Gruszczynie i Promienku zawierają więcej magnezu niż osad powstający z wód poznańskiej sieci wodociągowej w Poznaniu. Z kolei osad wytrącający się z wód ujmowanych w Promienku charakteryzowały się wyższą zawartością Mg niż osad z Gruszczyna.

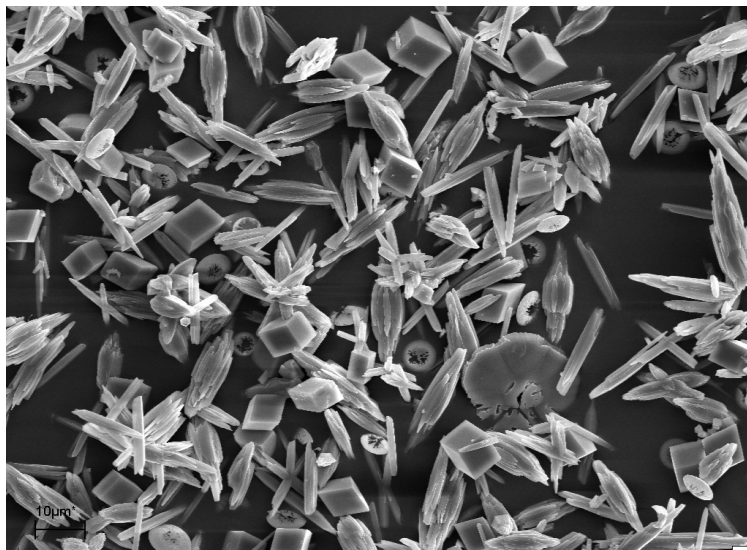
Przyjęto, że przy niskim stosunku Ca/Mg w badanej wodzie, w miarę jej odparowywania, mniejsze jony magnezu wbudowywały się w pozycje jonów wapnia w strukturze kalcytu, powodując zmniejszenie parametrów sieciowych w stosunku do stechiometrycznego kalcytu. Wynikowo powstawał drobny, trudno opadający osad. Przeprowadzona dogłębna analiza zagadnienia [4] wykazała, że dla uniknięcia w badanej wodzie trudno wytrącalnego osadu stosunek wagowy Ca/Mg w osadzie winien wynosić powyżej 32, co odpowiada $\text{Ca/Mg} \geq 7$ w wodzie. Jest to wartość wyższa od stwierdzonej analitycznie w wodzie ujmowanej, daleko wyższa od stwierdzonej w wodzie po przegotowaniu.

Struktury kamienia kotłowego w gruszczyńskiej wodzie wodociągowej są zdecydowanie różne od struktur poznańskiej wody wodociągowej. Przeprowadzone mikroskopowe analizy wykazały różnice w morfologii kryształów. Osad z PSW ma kształt sześcienny a osad wytrącający się z wód uzdatnionych w Gruszczynie krystalizuje w formie wydłużonych igieł. Obrazują to rysunki 5 i 6. Kryształy w formie igieł formuje aragonit.



Rys.5. Osad z poznańskiej wody wodociągowej po przegotowaniu

Fig. 5 The deposit received from Poznań boiled water



Rys.6. Osad z wody uzdatnionej w Gruszczyne po przegotowaniu

Fig. 6. The deposit received from Gruszczyń boiled water

3. Przyczyny powstawania zmian równowagi jonowej

Wszechstronne badania niepożądanego wzrostu mętności wody pitnej w trakcie jej gotowania wykazały bardzo wysoki stopień usuwania jonów Ca z tej wody. Dogłębna analiza tego procesu i jego przyrównanie do analogicznych procesów zachodzących w poznańskiej wodzie wodociągowej doprowadziło do wniosku, że przyczyn tego stanu rzeczy należy szukać w [4]:

- stosunkowo wysokiej zawartości magnezu w wodach ujmowanych, szczególnie w barierze studni Promienko,
- niskiej zawartości innych, poza wodorowęglanowymi, jonów w tych wodach, co wynika m.in. z wysokiej zasadowości ujmowanych wód przy stosunkowo niskim ich zasoleniu, a dotyczy to w szczególności sposób wód ujmowanych w Promienku.

Niski stosunek jonów wapnia do jonów magnezu w wodzie powoduje powstawanie podczas gotowania kryształów kalcytu, w których część miejsc krystalograficznych podstawiona jest jonami Mg. Takie kryształy mają mniejsze wymiary niż kryształy kalcytu powstające podczas gotowania wody ujmowanej z innych ujęć poznańskich. Mniejsze rozmiary kryształów powodują ich znacznie wolniejszą sedymentację, a więc widoczny wzrost mętności wody podczas gotowania.

Wysoka zasadowość ujmowanych wód przy stosunkowo niskim ich zasoleniu powoduje, że w takich warunkach każdy proces technologiczny prowadzący do desorpcji CO₂ z wody do powietrza atmosferycznego skutkuje stosunkowo wysokim skokiem wartości pH. Oswobodzone w ten sposób jony wapnia i magnezu w słabo zasolonej wodzie nie przereagowują i nie tworzą nowych soli w zastępstwie usuniętych z wody w procesie desorpcji CO₂ wodorowęglanów. W zamian za to mogą tworzyć się wodorotlenki i krystalizować. Szczególną tutaj rolę może spełniać wodorotlenek magnezu. Związek ten jest silną zasadą, która nieznacznie rozpuszcza się w wodzie silnie ją alkalizując. Wodorotlenek magnezu charakteryzuje się bardzo niskim iloczynem rozpuszczalności, a rozpuszczalność ta w wodzie maleje wraz ze wzrostem jej temperatury.

Przyjęto hipotezę, że w takich warunkach zmiany równowagi jonowej mogą skutkować wytrącaniem się węglanu wapnia w innych formach krystalograficznych, niż powszechnie wytrącający się z wody podczas gotowania kalcyt. Swój udział tu mają formy polifarmiczne węglanu wapnia (aragonit), posiadające inne właściwości fizyczne niż kalcyt.

4. Dotychczasowe działania Aquanet-u

Dotychczasowe działania AQUANET-u, zrealizowane przed naukowymi badaniami przyczyn braku stabilności chemicznej wody poddawanej procesom uzdatniania w SUW Gruszczyń [4], były prowadzone w trzech podstawowych kierunkach [3] i polegały głównie na wprowadzeniu ograniczeń:

- udziału procentowy wód z UW Promienko w wodach doprowadzanych do SUW,
- efektywności procesu desorpcji CO₂ w procesie napowietrzania na terenie SUW,
- efektywności procesu usuwania OWO na terenie SUW.

Jako zasadę przyjęto, że udział wód ujmowanych w Promienku nie będzie przekraczał 50% całości wód doprowadzanych do SUW. Ten prosty zabieg przyniósł korzystne efekty technologiczne. W świetle aktualnej wiedzy już wiadomo, że takie postępowanie

skutecznie ochroniło SUW przed okresowymi falami nadmiaru zasadowości w stosunku do ich zasolenia w wodzie doprowadzanej z UW na początek układu technologicznego SUW.

Zmniejszenie efektywności procesu desorpcji, CO₂ uzyskano głównie poprzez ograniczenie stopnia odgazowania wody w hali napowietrzania. Przyjęto eksploatacyjnie, że wartość indeksu Langeliera (indeks określający zdolność rozpuszczania się węgla wapnia w wodzie) po napowietrzaniu wody nie będzie przekraczał wartości + 0,3, a stężenie tlenu w wodzie napowietrzonej przed filtrami będzie wynosić ok. 6 gO₂/m³. Takie stężenie tlenu okazało się wystarczające zarówno dla zapewnienia prawidłowej pracy filtrów pospiesznych zapewniając efektywne usuwanie z wody związków żelaza i manganu oraz azotu amonowego jak i filtrów węglowych. W świetle aktualnej wiedzy wiadomo, że takie postępowanie, chociaż częściowo zapobiegało usuwaniu z wody zawartych w niej wodorowęglanów.

Działania w kierunku zmniejszenia efektywności procesu usuwania OWO było prowadzone w okresie rozruchu SUW, a konkretnie w trakcie wpracowywania się i włączenia do układu technologicznego filtrów II^o, węglowych. Po ich wpracowaniu problem rozwiązał się samorzutnie. Pierwotne oddziaływanie adsorpcyjne tych filtrów na proces usuwania OWO było znacznie silniejsze od oddziaływania wytworzonego w okresie rozruchu filmu biologicznego powstającego na ziarnach węgla.

5. Przyszłościowe działania Aquanet-u

W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowano, by w celu wyeliminowania problemu wytrącania się z wody podczas gotowania nieakceptowanego przez klienta osadu, dozować kwas siarkowy do wody surowej. Dawkowanie to miałyby odbywać się na samym początku procesu technologicznego, przed napowietrzaniem. Zakwaszenie wody spowoduje chwilowe obniżenie pH, zaś intensywne napowietrzenie doprowadzi do usunięcia wydzielonego dwutlenku węgla i wzrostu odczynu. Badania w skali laboratoryjnej wykazały, że korekta pH wody uzdatnianej na SUW Gruszczyn spowoduje podczas gotowania powstawanie osadów zbliżonych do tych, jakie wytrącają się z wody produkowanej na SUW Mosina czy też SUW Poznań (na podstawie zdjęć z mikroskopu elektronowego [4]), a więc akceptowalnych przez klienta.

Badania przeprowadzone przez UAM nakierowały działania Aquanet na przeprowadzenie testu w skali technicznej.

5.1. Podstawy teoretyczne do działań zaradczych

Przeprowadzone badania [4] wykazały, że pod wpływem zakwaszenia kwasu siarkowego wody doprowadzanej do SUW następuje w niej istotna zmiana pozostałych parametrów chemicznych. Przykładowo korekta z wartości pH $\approx 7,4-7,5$ do wartości pH = 6,9 wprowadza zmianę zasadowości z wartości ok. 5,5–6,0 do wartości ok. 4,4–4,6. Podwyższeniu ulega w sposób oczywisty stężenie siarczanów z wartości ok. 22–33 mg/l do wartości ok. 65–70 mg/l. Wartość pH wody obniża się tylko w momencie dodawania kwasu siarkowego i wymieszania z wodą. Odpowietrzenie wody pozwala na usunięcie wydzielonego dwutlenku węgla i sprowadzenia pH w rejonu wartości $> 7,2$.

Zmiana stężenia siarczanów wpływać musi także na indeks Larsona tj. wielkość służącą do oceny korozyjności wody. Współczynnik Larsona > 1 świadczy o pewnych właściwościach korozyjnych. Korekta pH (do wartości ok. 6, 9) zwiększa współczynnik Larsona wód uzdatnionych z Gruszczyzna z bardzo niskich wartości rzędu 0,19–0,30 do wartości wyższych, ale ciągle bezpiecznych 0,60–0,73.

W dalszych doświadczeniach obserwowano również zachowanie się wód po korekcie pH podczas gotowania. Stwierdzono, że podczas gotowania wody po korekcie pH tracily istotną część zasadowości (podobnie jak i wody bez korekty), ale w znacznie mniejszym stopniu następowała utrata twardości wody. Przyczyn tego stanu rzeczy należy upatrywać w fakcie, że następowała tu zamiana części twardości węglanowej, przemijającej na niewęglanową.

W wyniku przeprowadzonych badań zostało zaproponowane rozwiązanie umożliwiające ograniczenie wytrącania osadów u konsumentów z wody uzdatnionej produkowanej w SUW Gruszczyzn. Propozycja ta, to zakwaszenie wody surowej do pH ok. 6,9 i odpędzenie (przez napowietrzanie otwarte) wydzielonego dwutlenku węgla. W ten sposób nastąpi zamiana części twardości węglanowej na twardość niewęglanową. Ograniczy to ilość wydzielanego osadu w trakcie gotowania, jak również zmieni jego postać krystalograficzną na łatwiej opadającą.

6. Podsumowanie i wnioski

W artykule przedstawiono zagadnienie braku stabilności chemicznej wody przegotowanej, mimo że produkt wyjściowy, tj. dostarczona odbiorcy woda pitna w pełni odpowiada stosownym wymaganiom jakościowym. Istniejące prawodawstwo nie uwzględnia takiego przypadku i nie wskazuje, kto takim zagadnieniem winien się zajmować z urzędu. Przyjęto więc w artykule, że kiedy zagadnienie występuje w szerszej skali, rozwiązanie problemu leży po stronie przedsiębiorstw wodociągowych.

W Gruszczyźnie uzdatniona woda włączana z SUW do sieci wodociągowej charakteryzowała się niekorzystnie niskim stosunkiem Ca/Mg, niskim zasoleniem oraz wysoką zasadowością w stosunku do twardości ogólnej (szczególnie niekorzystny był skład tych wód, dla których surowcem wyjściowym była głównie woda surowa z UW Promienko). W trakcie gotowania następowała w tej wodzie istotna utrata zasadowości, przy równoległej utracie twardości w znacznie mniejszym stopniu. Skutkowało to powstawaniem aragonitowych osadów o strukturze igieł, a niepożądanych kalcytowych sześciianów. Rozwinięta struktura iglastych kryształów i wynikowa, rozwinięta ich powierzchnia międzycząsteczkowa powodowały, że tak powstały osad utrzymywał się w zawieszeniu, odczuwalnie pogarszając własności organoleptyczne wody po przegotowaniu.

Podjęte przez AQUANET środki zaradcze były już zaprezentowane na poprzedniej Konferencji w Gnieźnie [3]. Okazały się one nie w pełni skuteczne, ponieważ problem okresowo powracał, chociaż w znacznie mniejszej skali.

Na bazie współpracy z Zakładem Technologii Uzdatniania Wody UAM, AQUANET przygotowuje się do przeprowadzenia testu w SUW Gruszczyzn stacji przygotowania i dozowania kwasu siarkowego, który będzie dozowany na doprowadzeniu wody surowej do SUW. Dozowany kwas pozwoli na korektę pH do wartości ok. 6,9. W ten sposób nastąpi zamiana części twardości węglanowej na twardość niewęglanową, co ograniczy ilość wydzielanego osadu w trakcie gotowania, jak również zmieni jego postać krystalograficzną na łatwiej opadającą. Regulacja dawki H_2SO_4 będzie regulowana zależnie od

stężenia Mg oraz zasadowości w wodzie. Wody po korekcie pH będą poddawane intensywnemu napowietrzaniu w celu usunięcia powstającego wolnego CO₂. Oczekuje się, że przyszłościowe działania będą ostateczne.

Bibliografia

- [1] Ustawa o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (z dnia 7 czerwca 2001 r. – Dz. U. Nr 72, poz. 747)
- [2] Ustawa o zmianie ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków oraz niektórych innych ustaw (z dnia 22 kwietnia 2005 r. - Dz. U. Nr 85, poz. 729)
- [3] I. Lasocka-Gomuła, P. Kania, A. Maciołek: Stabilność chemiczna wody podziemnej ze stacji oczyszczania w Gruszczyźnie. *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Poznań–Gniezno 2008, tom I, 545-554* (XX Jubileuszowa Krajowa, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna)
- [4] Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Technologii Uzdatniania Wody: Wyjaśnienie przyczyn braku stabilności chemicznej wody poddawanej procesom uzdatniania w SUW Gruszczyń. *Praca wykonana na zlecenie AQUANET SA, Poznań, grudzień 2009*

Fusheng LI¹, Chihiro YOSHIMURA²,
Yasuki TSUBOUCHI¹, Wenyan LI¹

¹ River Basin Research Center
Gifu University

² Department of Civil and Environmental Engineering
Tokyo Institute of Technology

REAL-TIME PCR BASED INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF MICROBES BY THE CONVENTIONAL RAPID SAND FILTRATION SYSTEM

ZASTOSOWANIE TECHNIKI PCR W CZASIE RZECZYWISTYM DO
BADANIA SKUTECZNOŚCI USUWANIA MIKROORGANIZMÓW DROGĄ
TYPOWEJ FILTRACJI POSPIESZNEJ NA ZŁOŻU PIASKOWYM

Using real-time polymerase chain reaction (real-time PCR), the removal efficiency of total bacteria by conventional rapid sand filtration system was investigated and its dependency on seasons and filtration time lengths was discussed. The relationships between DNA-based microbial concentration and other quality indices such as particle counts, viable bacterial counts and E.coli were also examined, along with the removal efficiency by the conventional slow sand filtration system. The removal percentages of DNA-based microbes by the rectangular sedimentation basin with and without the inclined plate settlers were found to fall in the ranges of 65-92% and 53-80%, respectively, with the averaged removal of the former (about 80%) being approximately 10% higher than the latter (69%). However, this extent of difference in the settling process did not affect the filtered water quality as the overall DNA removal after rapid sand filtration reached higher levels of 99.60-99.99%. Moreover, a relatively strong correlation was found existent between microbes and suspended particles with sizes in 3-15 μm . This was supported by the result that a larger proportion of the total bacteria were present in water in an attached form onto suspended particles.

1. Introduction

Rapid sand filtration system comprising coagulation, sedimentation and sand filtration has been used as the major drinking water purification mode in developed and developing countries worldwide. However, due to the contamination of drinking water sources by microbial pathogens (including protozoa, E. coli and viruses), the safety risk of drinking water produced by the conventional system is greatly concerned. The latest edition of the WHO Guidelines for drinking water quality structured in accordance with the overall “Water Safety Framework” requires countermeasures that could enhance the function of the system in eliminating all disease-causing germs. These may include optimization of the existent processes through modifying the operational and management conditions, and even the combined application of advanced treatment processes, such as membrane filtration and ultraviolet disinfection.

For all these countermeasures to be effective, detailed investigation of the removal efficiency of microbes through all constituting processes of the rapid sand filtration system is indispensable, which, in return, requires precise and swift quantification of microbes remaining after treatment through each process. Conventional plate count method for quantification of bacteria has the drawbacks of being time-consuming and of the greater dependency on culture conditions, nutrient levels or the bacterial metabolic states. The most revolutionary advance in detection technology in the past 30 years was the discovery of a simple, but effective method of amplifying very specific regions of microbes' genetic material. The technique, called the Polymerase Chain Reaction (PCR), is widely used in medical, forensic and environmental laboratories [1]. This method not only allows investigators to discriminate between microorganisms from different sources, it also allows detection of extremely small quantities of the nucleic acid: equivalent to a single bacterium, hence drawing the attention of water treatment specialists for precise investigation of the microbial behavior during water treatment [2]. Detection of nucleic acid by PCR does not necessarily indicate the presence of viable infective organisms, but it is an excellent exploratory tool for grasping the behavior of the total bacteria.

In this study, the microbial concentrations in water after treatment through each treatment unit of the full-scale conventional rapid sand filtration system were measured through detection of DNA using the real-time PCR with a selected universal 16S rDNA primer set. Based on the results obtained, the removal efficiency of bacteria and its dependency on season and filtration time were discussed; and the relationships between DNA-based microbial concentration and other quality indices such as particle counts, viable bacterial counts and *E. coli* were examined. In addition, for comparison, the removal efficiency of total bacteria by the conventional slow sand filtration system was also investigated in a full-scale water treatment plant.

2. Materials and Methods

2.1. Water treatment plants and water samples

Two treatment plants, namely Plant A and Plant B hereafter, that receive raw water from the Kiso River located in the central Japan Gifu and Aichi prefectures, were targeted. For Plant A, two conventional treatment systems are employed: a rapid sand filtration system and a slow sand filtration system. The rapid sand filtration (RSF) system comprises mainly coagulation, sedimentation and sand filtration processes. For this system, poly-aluminum chloride is used as the main coagulant, rectangular basins structured with inclined plates as settlers, and filters packed with silica sand particles (the effective size is about 0.6 mm and the uniformity coefficient is below 1.4) are used for filtration at a flow rate of about 120 m/d. For the slow sand filtration (SSF) system, a pre-sedimentation followed by slow sand filtration is adopted and the filtration rate is normally set at about 4 m/d. The treatment capacity of the RSF system and the SSF system is 150,000 and 140,000 m³/d, respectively.

For Plant B, a RSF system comparing the same treatment processes as those of Plant A is used to produce drinking water with a capacity of 544,000 m³/d. However, different from the Plant A, for sedimentation, horizontal rectangular clarifiers without the inclined plates and reactor clarifiers are used and operated in parallel, followed by respective rapid sand filters running at about 120 m/d.

From both treatment plants, water samples were collected at the sampling points set before and after each treatment process. For the RSF system, the influent and effluent water of the rapid sand filters after running for 24 hrs and 72 hrs were sampled for investigating the filter performance dependency on the filtration time before filter backwashing. For the SSF system, since the change in the water quality caused by the longer retention time of water above the sand bed is considerable, in addition to water after filtration for consistently running of 240 hrs and 960 hrs after regeneration by scrapping off the top 1 to 2 cm of sand media clogged by attached biofilm and detained pollutants, water samples above the sand bed were also collected.

2.2. Analytical indices and measurements

For all water samples collected, total bacterial concentration was quantitatively determined based on measurement of DNA using the real-time PCR. The determination comprised the following processes: DNA extraction, amplification with the universal 16S rDNA primer set, and detection by measuring the increase of fluorescence caused by binding of SYBR Green dye to double-stranded DNA in a real-time PCR [2]. The DNA concentration was then converted to bacterial number concentration by using *E.coli* as the surrogate.

In addition to the real-time PCR based bacteria measurement, conventional water quality indices were also analyzed, which included turbidity, dissolved organic carbon (DOC), particle counts, *E. coli* and standard plate count bacteria. The standard plate count bacteria, defined in this study as viable bacteria, followed the standard method for conventional bacterial examination. The colony-forming units (CFU) were counted after 24 hrs of incubation at 36 °C. Normal quality values of the raw water of both Plant A and Plant B are summarized in Table 1.

Tab. 1. Normal water quality values of the raw water of Plant A and Plant B

	Temperature (C)	pH	EC (µS/cm)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	THMFP (µg/L)	Viable bacteria (CFU/mL)	<i>E. coli</i> (MPN/100mL)
Plant A	14.8 (5.6-23.1)	7.21 (7.1-7.31)	79 (55-113)	3.9 (1.7-14)	1.05 (0.76-1.25)	37.5 (23.0-51.9)	5500 (306-46500)	9 (1-42)
Plant B	17.0 (4.9-30)	7.3 (7.06-7.55)	79 (54-110)	5.8 (1.4-23)	1.11 (0.9-1.31)	38.7 (22.4-54.9)	3290 (183-21500)	7 (0-33)

Data before and inside the parentheses represent the average and range values, respectively.

3. Results and Discussion

3.1. Changes of bacterial concentration with time

The number concentrations of DNA-based total bacteria after treatment through both the RSF and SSF systems of Plant A, along with the corresponding residuals, during the year of study (Dec/2007-Nov/2008) are displayed in Fig. 1 and Fig. 2, respectively.

The number concentration of the total bacteria in the raw water of both RSF and the SSF systems fluctuated significantly in the ranges from 47 to 27400 and from 60 to 29300 Num/mL, respectively. However, the concentration after treatment through both the systems remained relatively stable, with the concentration values falling in the narrow range of 0-17 and 1-590 Num/mL, respectively. The difference in the residual number of bacteria between the filtration time of 24 hrs and 72 hrs after backwashing of the rapid sand filters of the RSF system, as well as that between the consistent filtration

for 240 hrs and 960 hrs after regeneration of the slow sand filters of the SSF system, were less obvious. For both the RSF and SSF systems, the log microbial residuals fell in the ranges from -2.1 to -4.4 and from -1.1 to -3.2, respectively, indicating relatively higher removal for the total bacteria by both systems, with the removal by the RSF system being about one order higher than that of the SSF system.

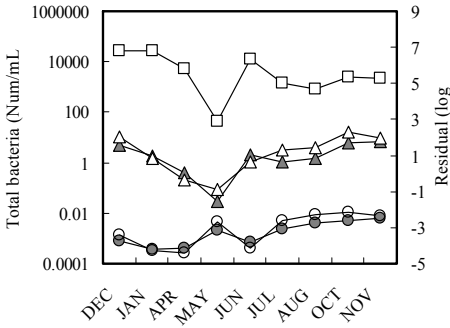


Fig. 1. The number concentration of DNA-based total bacteria and the log residuals after treatment by the RSF system of Plant A (□ raw water, ▲ filtrate after running for 24 hrs, △ for 72 hrs, ● residuals for 24 hrs, ○ residuals for 72 hrs).

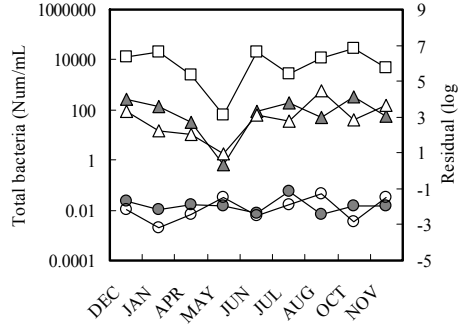


Fig. 2. The number concentration of DNA-based total bacteria and the log residuals after treatment by the SSF system of Plant A (□ raw water, ▲ filtrate after running for 240 hrs, △ for 960 hrs, ● residuals for 240 hrs, ○ residuals for 960 hrs).

In regard of the removal for viable bacteria detected by the standard plate count method (data not shown), for most samples collected after filtration through the RSF system, no bacteria were detected, and the maximum number detected in a few samples was in a single count level of only 1 CFU/mL. For the SSF system, however, even if the slow sand filters removed a larger percentage of viable bacteria existent in the raw water, 10-100 CFU/mL of viable bacteria were still found existent in the filtered water before entering the disinfection process.

3.2. Microbial removal performance of each treatment process

The log microbial residuals of the DNA-based total bacteria and the viable plate count bacteria after each treatment process of both the RSF and SSF systems are displayed in Fig. 3 (a) and Fig. 3 (b), respectively.

As displayed in Fig. 3 (a), the average log microbial residual in the filtrate of slow sand filters was -1.8, representing an approximate removal of 99% for the DNA based total bacteria by the slow sand filtration. In comparison, the average log microbial residual in the filtrate of rapid sand filters was about -2.7, which represented a removal by about 99.9%. On the other hand, the average log microbial residual in the influent of rapid sand filters of Plant A (RSF influent) was -1.6, which was much lower than the average value of 0.2 noticed for the Plant B. This demonstrated that the clarifiers structured with the inclined plates performed much better than the conventional horizontal rectangular clarifiers as well as the reactor clarifiers. However, the markedly larger performance difference of the settling process did not affect the filtered water quality of both treatment plants as the overall DNA removal after the rapid sand filtration reached a higher level of 99.6-99.99%.

Compared to the removal of the DNA-based total bacteria, the removal of the viable bacteria by the rapid sand filtration process was generally higher. This could be seen in Fig. 3 (b) from the log microbial residual values of the RSF system of the Plant A that, for the total bacteria, the rapid sand filtration led to a decrease of the log residual from -1.6 to -2.97 (after filtration for 24 hrs) and to -2.6 (after filtration for 72 hrs), which represented a removal increase from 97.5% by the preceding settling process to 99.9 and 99.8% after the filtration process; for the viable bacteria detected by the plate count method, however, rapid sand filtration led to a decrease of the log residual from -0.96 to -3.76 (after filtration for 24 hrs) and to -4.0 (after filtration for 72 hrs), which represented a removal increase from 89.0% by the preceding settling process to 99.98 and 99.99% after the filtration process. For the settling process, the clarifiers structured with the inclined plates generally performed better than the conventional horizontal rectangular clarifiers and the reactor clarifiers since for the DNA-based total bacteria, the average log microbial residuals through all three different clarifiers were -1.6, 0.2 and 0.1, respectively.

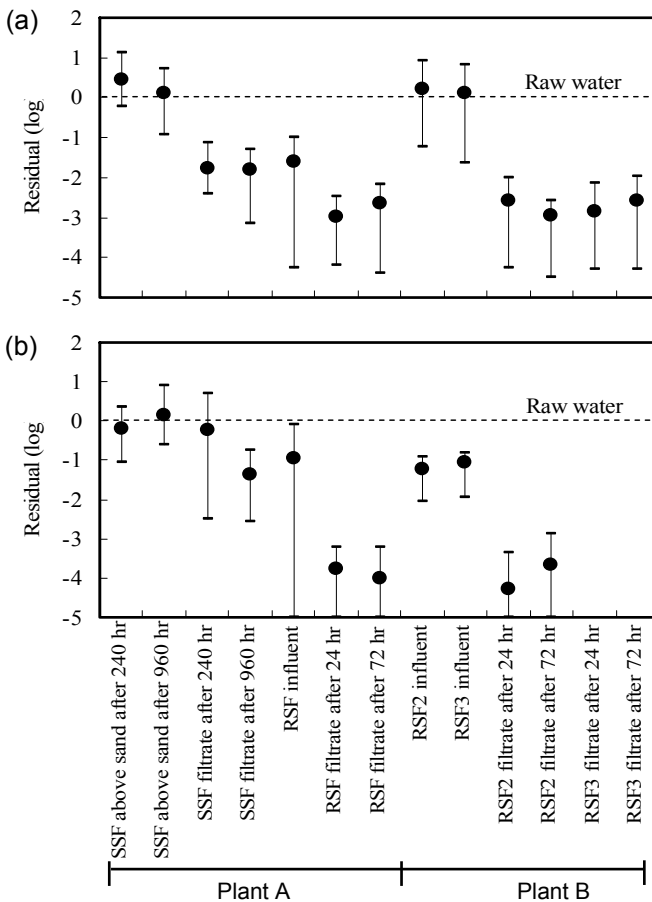


Fig. 3. The log microbial residual through each treatment process: (a) total bacteria detected by the real-time PCR, and (b) the viable bacteria detected by the standard plate count method.

Nieminski and Ongerth [3] evaluated the removal of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts at pilot and full-scale filtration plants operated under direct filtration and conventional sand filtration modes. Under optimal coagulation conditions, the average removal of *Giardia* was 3.3 logs or more, and that of *Cryptosporidium* was 2.3 logs or more in both pilot and full-scale plants, regardless of the treatment modes. Although the microorganisms targeted in our study were generally smaller than the reported two species of protozoa, the higher removal observed in our study indicated that the rapid sand filtration system of both Plant A and Plant was operated properly.

In comparison with the performance of the rapid sand filtration process, the performance of the slow sand filtration in removing the total bacteria was also appealing. It could be seen from Fig. 3 (a) that the slow sand filters removed the DNA-based total bacteria by about 98% (the log residual of about -1.8), with the difference between the removals after consistent filtration for 240 hrs and 960 hrs after regeneration of the slow sand filters being negligibly small. In a full-scale study of a slow sand filter in Empire, Colorado (USA), *Giardia* cysts were detected in almost half of the influent samples, but not in the effluent [4]. In another full-scale study for three slow sand filtration plants in Idaho (USA), no samples were found positive for *Giardia* in the filtered water from two of the three treatment plants [5]. In the same study, the removal of total coliforms and faecal coliforms varied from 84.4 to 99.5% (the log residual of -0.81 to -2.3) and from 48.1 to 70.0% (the log residual of -0.29 to -0.52), respectively. The removal of heterotrophic bacteria varied from 65.8 to 91.0% (the log residual of -0.47 to -1.05), which were similar to the results of viable bacteria detected in our study by the standard plate count method.

3.3. Relationships between the numbers of bacteria and particles

The relationships of the total bacteria detected by the real-time PCR with the suspended particles divided into the size ranges of 0.5-3 μm and 3-15 μm are displayed in Fig. 4. For the relationship between the total bacteria and the suspended particles in the size of 0.5-3 μm , as shown in Fig. 4 (a) that, all plots positioned below the 1:1 line, suggesting that before and after treatment through each treatment process, the number

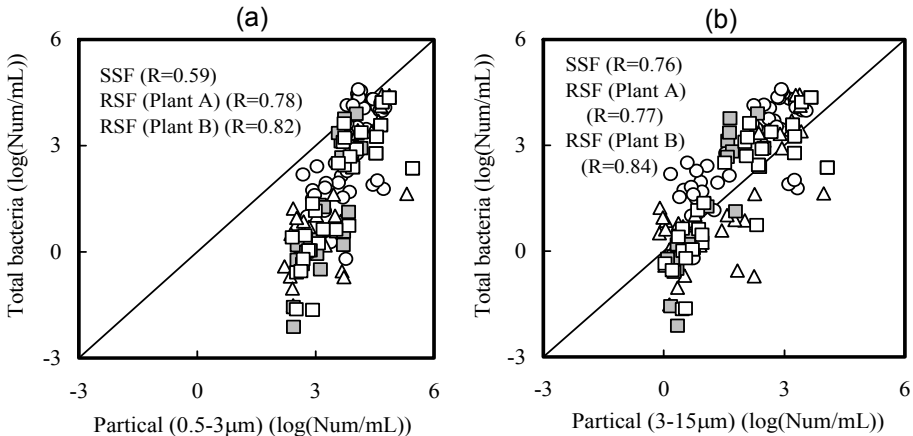


Fig. 4. The relationships of total bacteria detected by the real-time PCR with the suspended particles: (a) suspended particles of 0.5-3 μm and (b) suspended particles of 3-15 μm .

concentration of suspended particles existent in water was generally higher than that of the total bacteria. In addition, a parametric trend of preferential removal of bacteria, rather than the suspended particles, could be observed. This parametric trend was not existent for the relationship between the total bacteria and the suspended particles with sizes in the range of 3-15 μm , as could be seen from Fig. 4 (b) that, all plots before and after treatment approached closer to the 1:1 line, indicating similar removal behavior for both the bacteria and the larger suspended particles.

The correlation analysis between the total bacteria and suspended particles involved in each treatment process was conducted and strong correlations were not obtained. Following this, the correlation analysis for each treatment system in both Plant A and Plant B was further conducted. As displayed in Fig. 4, the correlation coefficients were comparatively higher for particles in the size range of 3-15 μm ($R=0.76-0.84$) than for particles in the size range of 0.5-3 μm (0.59-0.82). Nieminski and Ongerth [3] studied the correlations between the removal of cysts and surrogate parameters. A high correlation was found between the removal of cysts and particles of 4–7 μm and 7–11 μm ($R \geq 0.89$). There was a lower correlation between removal of *Giardia* and *Cryptosporidium* and removal of turbidity ($R \leq 0.8$). Particle counting was thus suggested as a better indicator of cyst and oocyst removal than turbidity.

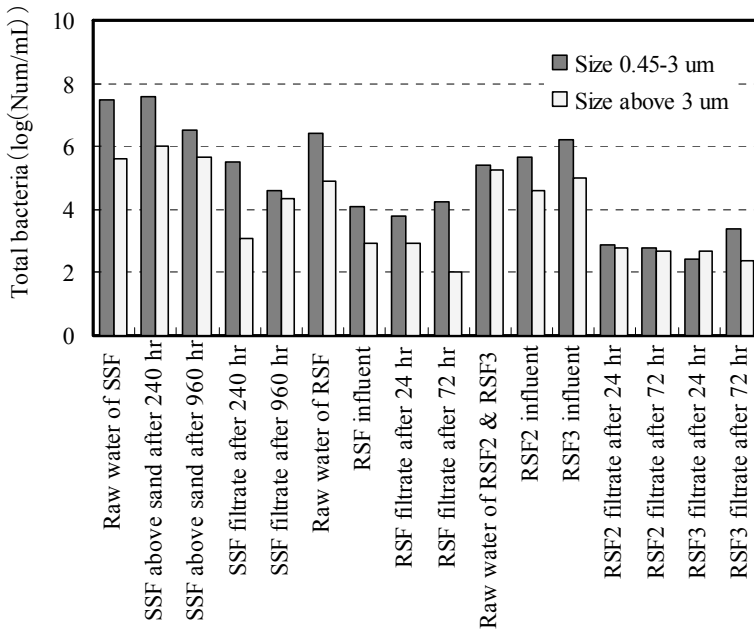


Fig. 5. The distribution of total bacteria detected by the real-time PCR in two size fractions of 0.45-3 μm and above 3 μm .

Taking into account that a larger proportion of water borne microorganisms have a size at around 1-2 μm , the higher correlation of total bacteria with suspended particles of 3-15 μm observed in our study may imply that a considerable percentage of the total bacteria were present in an attached form onto suspended particles. To confirm this, suspended particles, along with the bacteria, in water samples were divided into two size fractions of 0.45-3 μm and above 3 μm , respectively; and the corresponding number concentrations of the bacteria in both the size fractions were determined using the real-

time PCR. The size fractions were obtained by simply filtering a given amount of water samples through 3 μm and subsequently 0.45 μm membrane filters. The determined number concentrations of the total bacteria displayed in Fig. 5 demonstrated clear that approximately 30-50% of the total bacteria were present in the size range of above 3 μm , hence suggesting that the removal of bacteria during water treatment was in a strong association with the dissipation behavior of suspended particles above 3 μm .

4. Conclusions

Using the new detection method with the real-time PCR, the removal efficiency of total bacteria by full-scale rapid sand filtration system and slow sand filtration system was investigated, and was discussed along with the results of such water quality indices as *E. coli*, the standard plate counts and particle counts. Generally, rapid sand filtration system performed better than slow sand filtration system in eliminating total bacteria from water after filtration, with the removal reaching the high levels of 99.60-99.99%, regardless of the pre-filtration clarifier structures. In regard of the microbial removal by the settling process, the rectangular sedimentation basin with the inclined plate settlers could eliminate the total bacteria by 65-92%, which was much higher than the conventional horizontal rectangular clarifiers and the reactor clarifiers. A comparatively strong correlation was found existent between the total bacteria and suspended particles with size in 3-15 μm , which was supported by the finding that a larger proportion of bacteria were present in an attached form onto this size fraction of suspended particles.

References

- [1] Baker, G.C., Smith, J.J. and Cowan, D.A. Review and reanalysis of domain-specific 16S primers. *J. Microbiol. Meth.*, 2003, 55: 541-555.
- [2] Zhou, W., Kageyama, K., Li, F.S., and Yuasa, A. Monitoring of microbiological water quality by real-time PCR. *Environmental Technology*, 2007, 28: 545-553.
- [3] Nieminski, E.C., Ongerth, J.E. Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration. *Journal of the American Water Works Association*, 1995, 87(9): 96-106.
- [4] Seelaus, T.J., Hendricks, D.W., Janonis, B.A., Design and operation of a slow sand filter. *Journal of the American Water Works Association*, 1986, 78(12): 35-41.
- [5] Tanner, S.A., Ongerth, J.E. Evaluating the performance of slow sand filters in Northern Idaho. *Journal of the American Water Works Association*, 1990, 82(12): 51-61.