

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Būvniecības inženierzinātņu fakultāte
Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģijas institūts

Kamila Gruškeviča

Doktora studiju programmas “Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģija” doktorante

**ŪDENSAPGĀDES SISTĒMU ATTĪRĪŠANA PĒC APZINĀTA
PIESĀRŅOJUMA**

Promocijas darba kopsavilkums

**DECONTAMINATION OF WATER SUPPLY SYSTEMS AFTER
DELIBERATE POLLUTION**

Summary of PhD thesis

Zinātniskais vadītājs / Scientific supervisor
Prof., Dr. Sc. ing.
T. JUHNA

Rīga 2015

Gruškeviča K. Ūdensapgādes sistēmu attīrīšana pēc apzināta piesārņojuma / Decontamination of water supply systems after deliberate pollution.

Promocijas darba kopsavilkums . R.:RTU, 2015.-87 lpp.

Iespiests saskaņā ar SGŪT institūta 2015. gada ... lēmumu, protokols Nr....



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”

This study was partly financially supported by the European Social Fund within the National Programme “Support for the carrying out doctoral study programmes and post-doctoral research”, project “Support for the development of doctoral studies at Riga Technical University”.

This work has been undertaken as a part of the research project TECHNEAU (Nr. 018320) and SECUREAU (Nr. 217976) which are supported by the European Union within the 6th and 7th Framework Programmes. There hereby follows a disclaimer stating that the authors are solely responsible for the work. It does not represent the opinion of the Community and the Community is not responsible for any use that might be made of data appearing herein.

ISBN...

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA
IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTE

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 18. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības fakultātē. Āzenes ielā 16, sēžu zālē.

Oficiālie recenzenti

Anatolijs Borodiņecs Dr.sc.ing. RTU

Oļģerts Nikodemus Dr.ģeogr., prof. Latvijas Universitāte

Illkka Miettinen Dr., National Institute for Health and welfare, Prof. Kuopio University

Apstiprinājums

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Kamila Gruškeviča.....(paraksts)

Datums:.....

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā un satur: kopējo ievadu, literatūras apskatu, materiālu un metožu nodaļu, rezultātu un diskusiju nodaļu, secinājumus, literatūras sarakstu, 2 pielikumus, 30 zīmējumus un ilustrācijas, 12 tabulas, kopā 87 lappuses. Literatūras sarakstā ir 120 nosaukumi.

Satura rādītājs / Table of contents

Darba vispārējs raksturojums	5
Tēmas aktualitāte	5
Darba mērķis:	6
Darba uzdevumi:	6
Darba zinātniskā novitāte un praktiskai pielietojums	6
Darba struktūra un apjoms	7
Literatūras apskats	8
Darbā izmantotās metodes	9
rezultāti un to analīze	12
Ūdensapgādes tīklu nogulumu raksturošana	12
Sporu adsorbēcija uz ūdensapgādes tīkla nogulumiem	15
<i>B. subtilis</i> sporu adsorbēcija uz dažādiem nogulumu paraugiem	15
Pilota sistēmas attīrīšana no <i>Bacillus</i> sporām	16
Uzlabotas oksidācijas izmantošana ūdensapgādes sistēmas pilota attīrīšanai no parakvata pesticīda	19
Uzlabotas oksidācijas izmantošana <i>B.subtilis</i> sporu iznīcināšanai ūdenī	21
Secinājumi	22
General description	25
State of the art	25
Aim of the thesis:	26
Tasks of the thesis:	26
Scientific novelty and the application of the study	26
Scope of work	27
Background and literature review	28
Materials and methods	29
Results and discussion	32
Characterization of deposits from WDNs	32
Adsorption of bacteria and spores to WDN sediments	34
Decontamination of model distribution system from <i>Bacillus</i> spores	36
Advanced oxidation for model drinking water distribution system decontamination from paraquat pesticide	38
Advanced oxidation for inactivation of <i>Bacillus</i> spores	41
Conclusions	43
Publikāciju saraksts / List of publications	45
Literatūras saraksts / References	46

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Dzeramā ūdens apgādes tīkli ir neaizvietojaama infrastruktūra, kas ir potenciāls mērķis teroristu uzbrukumiem [11]. Apzināts ūdensapgādes tīkla piesārņojums ir visbīstamākais no iespējamiem apdraudējumu scenārijiem [19]. Ūdens jau ilgstoši tiek izmantots gan kā mērķis, gan kā teroristu uzbrukumu rīks. Pēdējo 14 gadu laikā (no 2000. līdz 2014. gadam) Ir vairāk nekā 40 dokumentēti fakti, kas saistīti ar terorisma draudiem ūdensapgādei visapkārt pasaulei [12]. Turklāt modeļu aprēķini pierāda, ka uzbrukums stratēģiski izvēlētam punktam ūdensapgādes tīklā, kas apgādā 100000 cilvēku, var izmaksāt vien \$0.05 par cilvēka nāvi [19], taču seku likvidācija izmaksās krietni vairāk. Netīša ūdensvada tīkla piesārņojuma (ar attīrītiem notekūdeņiem) seku likvidācija 2007. gadā Nokia pilsētā (Somija) izmaksāja vismaz 3.7 miljonus eiro (3.9 miljonus \$) [8].

Neskatoties uz to, ka daudz pētījumu ir vērsti uz tīklu aizsardzību pret apzinātiem uzbrukumiem [11, 13, 19, 24], zināšanas par efektīvu tīklu attīrīšanu ir nepietiekošas. Lai mazinātu sekas pēc tīša vai netīša ūdensapgādes tīkla piesārņojuma, ir nepieciešams izprast procesus, kas norisinās tīklā. Ūdens sadales tīkls netiek uzskatīts par inerti transporta sistēmu, bet gan par ķīmisku un mikrobioloģisku reaktoru, kas mijiedarbojas ar transportējamu ūdeni [9]. Tīkla attīrīšana (ķimikāliju ievadīšana) pēc piesārņojuma ir apgrūtināta ar ķīmiskiem, bioloģiskiem un fizikāliem procesiem, kas norisinās tīklā; turklāt attīrīšanas metodei jābūt cilvēkam drošai un videi nekaitīgai.

Šis darbs ir par dzeramā ūdensapgādes tīkla attīrīšanu pēc apzināta piesārņojuma ar rezistentiem mikroorganismiem (*Bacillus anthracis* sporām) un pesticīdiem (parakvatu). *Bacillus* sporas (Sibīrijas mēra izraisītājs) un pesticīdi tiek uzskatīti par draudiem ūdensapgādes tīkliem. Pastāv liela varbūtība, ka teroristi ūdensapgādes tīkla piesārņošanai izmantos pesticīdus vai citas komerciāli pieejamas ķimikālijas [11], jo tās tiek ražotas, izplatītas un pielietotas visā pasaulē. *Bacillus anthracis* sporas var ilgstoši izdzīvot ūdenī un netiek iznīcinātas ar parasti lietotām dzeramā ūdens dezinfekcijas metodēm tādām kā hlorēšana [25].

Darba mērķis:

Promocijās darba mērķis ir izstrādāt metodes ūdensapgādes tīkla attīrīšanai pēc apzināta piesārņojuma ar ķīmiskiem un mikrobioloģiskiem aģentiem.

Darba uzdevumi:

1. Izprast procesus, kas norisinās ūdensapgādes tīklā un izvērtēt piesārņojuma uzkrāšanās risku;
2. Noteikt sporu spējas adsorbēties uz ūdensapgādes tīkla nogulumiem, tāda veidā pasargājoties no dezinfekcijas;
3. Pārbaudīt un salīdzināt parasti lietotās attīrīšanas metodes liela mēroga pilota sistēmas attīrīšanai no *Bacillus* sporām;
4. Pārbaudīt uzlabotas oksidācijas attīrīšanas metodi liela mēroga pilota sistēmas attīrīšanai no pesticīdiem.

Darba zinātniskā novitāte un praktiskai pielietojums

Dzēramā ūdens apgādes tīkli ir potenciāli teroristu uzbrukumu mērķi [11]. Ir daudz pētījumu, kas veltīti ūdensapgādes tīklu aizsardzībai no apzinātiem uzbrukumiem [11, 13, 19, 24]. Neskatoties uz to, zināšanas un praktiskā pieredze par tīklu attīrīšanu pēc apzināta piesārņojuma ir nepietiekoša, lai pasargātu centralizētais ūdensapgādes sistēmas lietotājus. .

Promocijas darbs apraksta procesus, kas norisinās ūdens sadales tīklos, akcentējot, ka piesārņojums var nonākt ne tikai ūdenī, bet arī uz ūdensapgādes cauruļu sienām. Arī ūdensapgādes tīklā esošiem nogulumiem ir tendence adsorbēt organiskas vielas un *Bacillus* sporas. Izstrādātas attīrīšanas metodes tika aprobētas trauku eksperimentos un liela mēroga pilotiekārtā. Darba rezultāti parādīja, ka ūdeni var nosacīti vienkārši un efektīvi attīrīt pēc apzināta piesārņojuma ar *Bacillus* sporām, taču papildu uzmanība ir jāvelta ūdensapgādes sistēmu cauruļu virsmām. Neskatoties uz to, ūdensapgādes tīkla caurules var ne tikai traucēt attīrīšanas procesiem (dēļ korozijas, nogulumiem un bioplēves), bet var arī būt kā katalizators uzlabotas oksidācijas procesā un sekmēt tīkla attīrīšanu no pesticīda (un, iespējams, arī citiem organiskiem savienojumiem).

Promocijas darba rezultāti ir ziņoti un apspriesti 6 starptautiskās konferencēs un 3 Eiropas 7. ietvara programmas starptautiskās tikšanās:

- “49. RTU starptautiskā zinātniskā konference” Rīga, Latvija, 2008.gada 13-16. oktobris.
- “1st IWA East European Regional Young Water Professionals Conference” Minska, Baltkrievija, 2009.gada 21-22. maijs.
- “50. RTU starptautiskā zinātniskā konference” Rīga, Latvija, 2009.gada 12-16. oktobris.
- “Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: technologies, design and operation” Maskava, Krievija, 2010.gada 2-4. jūnijs.
- “Integrated water resources management Karlsruhe 2010” Karlsruhe, Vācija, 2010.gada 24-25. novembris.
- “51. RTU starptautiskā zinātniskā konference” Rīga, Latvija, 2011.gada 13-16. oktobris.
- 18 mēnešu Secureau projekta sanāksme IWW, Mülheim-an-der-Ruhr, Vācija, 2010.gada 13-15. oktobris.
- 30 mēnešu Secureau projekta sanāksme SOTON, Southempton, Lielbritānija, 2011.gada 7-9.septembris.
- 42 mēnešu Secureau projekta sanāksme RTU, Rīga, Latvija, 2012.gada 24-25.septembris.

Par cik daļai no rezultātiem ir ierobežota pieejamība, plašāka informācijas aprobācija nebija iespējama no drošības viedokļa. Izstrādāto metožu praktisko pielietojamību pārbaudīja reālā ūdens apgādes sistēmā, kuru neizmanto ūdens apgādei.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sastāv no 4 nodaļām: Ievads, materiāli un metodes, rezultāti un diskusijas, secinājumi, 2 pielikumi, 120 literatūras avoti, 30 attēli, 12 tabulas, kopā 87 lapas.

Pirmā nodaļa sastāv no literatūras apskata par problēmām, kas saistītas ar potenciālu ūdensapgādes tīkla piesārņojumu ar ķīmiskiem vai mikrobioloģiskiem aģentiem. Ir definēta

problēma par nepietiekošu informāciju, kas saistīta ar ūdensapgādes tīklu attīrīšanu pēc piesārņojumiem.

Otrā nodaļa sastāv no detalizēta literatūras apskata par procesiem, kas norisinās ūdensapgādes tīklā, tradicionālām ūdens attīrīšanas metodēm, kas tiek pielietotas ūdens attīrīšanai no *Bacillus* sporām, uzlabotās oksidācijas metodēm ūdens attīrīšanai pēc piesārņojuma ar pesticīdiem.

Trešā nodaļa izklāsta visas pētījumos izmantotas metodes un eksperimentu gaitas.

Ceturtā nodaļa satur darba rezultātus un diskusijas par tiem. Darba ietvaros tika aprakstīti ūdensapgādes tīklu nogulumi un viņu potenciāls uzkrāt organisko oglekli (pilna mēroga pētījums) un adsorbēt *Bacillus* sporas (trauku eksperimenti); tradicionālās ūdens attīrīšanas metodes no *Bacillus* sporām (liela mēroga pilota eksperimenti); uzlabotas oksidācijas metožu izmantošana ūdens attīrīšanai pēc piesārņojuma ar pesticīdu (liela mēroga pilota eksperimenti) un *Bacillus* sporām (trauku eksperimenti).

Piektā nodaļa satur promocijas darba secinājumus.

LITERATŪRAS APSKATS

Dzeramā ūdens apgādes tīkli ir potenciāli mērķi teroristu uzbrukumiem [11]. Pastāv liela varbūtība, ka *Bacillus anthracis* sporas (Sibīrijas mēri izraisošais aģents) tiks izmantotas teroristiskos uzbrukumus aktos, virzītos uz ūdensapgādes tīkliem. Sporas ūdenī ilgstoši saglabā dzīvotspēju, kā arī tās ir rezistentas pret tradicionālām dzeramā ūdens dezinfekcijas metodēm [25]. Komerciāli izplatītas ķīmikālijas, kas tiek ražotas un plaši pielietotas visapkārt pasaulē arī potenciāli var tikt izmantotas, lai piesārņotu ūdensapgādes tīklus un avotus [11]. Īpaša uzmanība šajā sakarā tiek pievērsta pesticīdiem un līdzīgām ķīmiskām vielām, kas paredzētas insektu, grauzēju un augu iznīcināšanai. Pesticīds – parakvats, ir toksiska viela, kas tiek plaši pielietots herbicīds. Parakvatu saista ar Parkinsona slimības izraisīšanu [17].

Ūdensapgādes tīklu attīrīšana ir sarežģīta, jo tajos uzkrājas nogulumi, cauruļu virsmas klāj korozijas produkti un bakteriālās bioplēves, kas patērē dezinficējošas vielas [21] un pasargā mikroorganismus no dezinfekcijas. Dezinficējošie aģenti nevar pietiekoši ātri un efektīvi iekļūt bioplēvēs, kā arī to difūzijas ātrumi bioplēvēs ir apmēram 20 līdz 80 procentus zemāki, nekā ūdenī [32]. Turklāt, sadales tīklos uzkrājas cietās daļiņas un nogulumi, kas var saturēt organismus

[6, 10], neorganiskus [6, 34] un pat toksiskus [6] piesārņojumus. Ir zināms, ka ūdensapgādes tīklu nogulumu veicina baktēriju vairošanās tīklā [35].

Lai attīrītu ūdeni no mikrobioloģiskiem aģentiem parasti izmanto spēcīgus oksidētājus [27]. Pie lielām devām un ilgstošiem uzturēšanas laikiem tradicionālie dezinfekcijas līdzekļi, tādi kā brīvo hloru izdalošie reaģenti, ir efektīvi sporu iznīcināšanai ūdenī [26, 27]. Tomēr, ja pēc attīrīšanas sporu koncentrācija ūdenī ir zema, pastāv liels risks, ka patogēni ir izdzīvojuši dezinfekciju, ja ir nonākuši uz cauruļu virsmām [18, 20, 22, 33]. Pat, ja tradicionālās metodes var izrādīties potenciāli neefektīvas ūdensapgādes tīklu attīrīšanai no rezistentiem mikroorganismiem, visticamāk, ka ūdensapgādes kompānijas dos priekšroku tieši tradicionālām metodēm [8], tādām kā šokveida hlorēšana, tīkla skalošana ar sārmu vai skābi, jo tīklu apsaimniekotājiem ir uzkrāta liela pieredze darbā ar standartmetodēm un ir atbilstoša instrumentāla bāze šo metožu pielietošanai.

Plaši pielietotas tradicionālās metodes, kas domātas ūdens attīrīšanai pēc ķīmiska vai bioloģiska piesārņojuma, lielākoties ir neefektīvas attiecībā pret pesticīdiem [30]. Turklāt, daži fizikālie procesi veicina piesārņojoša aģenta pāriešanu citā (iespējams tikpat toksiskā) formā. Uzlabotas oksidācijas metožu lielākā priekšrocība ir pilnīga piesārņojuma noārdīšana līdz nekaitīgām vielām, tādām kā CO₂, ūdens un neorganiskie sāļi [23], tādā veidā neradot kaitīgos blakusproduktus. Uzlabotas oksidācijas reakcijas ir efektīvas *Bacillus* sporu [5, 28, 29, 31] iznīcināšanai un parakvata pesticīda degradēšanai [30] ūdenī.

DARBĀ IZMANTOTĀS METODES

Lai raksturotu ūdens kvalitāti, tika izmantotas instrumentālas metodes (pH, elektrovadītspējas, duļķainības un citu parametru noteikšanai) atbilstoši Latvijas Standartiem (LVS ISO).

Kopā tika ievākti 56 nogulumu paraugi no ūdensapgādes tīkliem un mazo pilsētu ūdens torņiem plānveida skalošanas laikā. Tika veikta metožu salīdzināšana organisko vielu izdalīšanai no nogulumu paraugiem [14]. Rezultāti parādīja, ka visefektīvākā un precīzākā metode organisko vielu daudzuma noteikšanai ir balstīta uz karsta sārma izmantošanu organisko vielu desorbcijai no nogulumiem [1] un instrumentālas NPOC analīzes kombinācija.

Lai izvērtētu *Bacillus* sporu spējas adsorbēties uz ūdensapgādes tīkla nogulumiem, tika veikti trauku eksperimenti. Filtrēta (caur 0.1µm poru filtru) krāna ūdens pH tika koriģēts ar HCl vai NaOH, lai sasniegtu nepieciešamās vērtības (3, 4, 5, 6 un 7). 5 ml ūdens tika sajaukts ar 0.15 g nogulumu un *B.subtilis* sporu suspensiju. Ūdens paraugi tika ņemti uzreiz pēc eksperimenta sākuma un pēc 24 stundām. Uzreiz pēc ņemšanas, paraugs tika termiski apstrādāts (30 min pie 70 °C), lai nogalinātu visas iespējamās baktērijas, kas varētu atrasties nogulumos [7]. Pēc apstrādes paraugi tika uzsēti uz R2A agara platēm.

Liela mēroga pilota eksperimenti tika veikti, lai izvērtētu tradicionālo attīrīšanas metožu efektivitāti tīkla attīrīšanai pēc tīša piesārņojuma ar *Bacillus* sporām. Īsumā – sporu suspensija tika ievadīta ūdens sadales tīkla pilotā, ar sūkņa palīdzību sporas tika cirkulētas sistēmā 48 stundas. Pēc šī laika sistēmā tika ievadīts attīrošais aģents (1. tabula). Pilota sistēmas (1. att.) kopējais tilpums bija 99 litri un garums bija 28 m. Pilota cauruļu iekšējais diametrs bija 75 mm.

1.tabula

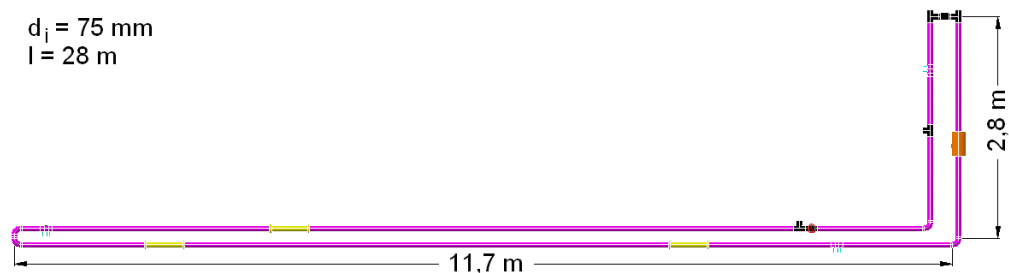
Pilota sistēmas attīrīšanas metodes

Nr	Reaģenti	Koncentrācija, mg/L	Kontaktslaiks, min	Mērķa pH	Bioplēve
1	NaOH	12	300	N/C*	nav
2	HCl	2	300	N/C	nav
3	Brīvais Cl	200	150	6	nav
4	Brīvais Cl	200	1440	7	nav
5	NaOH + Cl	15 + 200	420	N/C	nav
6	NaOCl→NaOH →NaOCl	200→15→200	180→180→1080	6→N/C→6	2 nedēļas

* N/C – pH netika kontrolēts

Tika ņemti gan ūdens, gan virsmas (kuponu) paraugi. Pirms 6. eksperimenta (skat. tabulu 1.) pilota sistēma tika uzpildīta ar krāna ūdeni un tas tika cirkulēts 2 nedēļas, lai uz cauruļu iekšējām virsmām izveidotos bioplēve.

Nātrija tiosulfāts tika izmantots, lai apturētu reakciju paraugos no eksperimentiem ar hloru. Etiķskābe tika izmantota, lai apturētu reakciju paraugos no eksperimentiem ar NaOH. NaOH tika izmantots, lai apturētu reakciju eksperimentos ar HCl.



1. attēls. Ūdensapgādes tīkla pilotiekārta

Lai izvērtētu uzlabotas oksidācijas procesa (modificēta Fentona reakcija) efektivitāti parakvata pesticīda degradēšanai, eksperimenti tika veikti iepriekšminētā pilota sistēmā (1. att.).

Sākumā krāna ūdens tika cirkulēts pilotā, lai sasniegtu līdzsvara stāvokli. Pēc tam parakvats tika ievadīts sistēmā, lai tā koncentrācija sasniegtu 100 mg/L ($3.9 \times 10^{-4} \text{ M}$). Pēc tam tika pievienota sērskābe, lai sasniegtu nepieciešamu ūdens pH (skat. 2.tabulu). Kā paši pēdējie sistēmā tika ievadīti uzlabotas oksidācijas reakcijai nepieciešamie reaģenti (skat. 2.tabulu).

2.tabula

Uzlabotas oksidācijas reakcijai nepieciešamie reaģenti un nosacījumi

Nr	$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]_0, \text{ M}$	[nogulumi], mg/L	pH ₀	Tērauda caurules, m	Čuguna caurules, %
1	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-
2	5.0×10^{-4}	-	5.0	-	-
3	5.0×10^{-4}	-	3.0	0.5	1.8
4	-	-	3.0	13.6	48.5
5	-	128 A	3.0	-	-
6	-	744 B	3.0	-	-
7*	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-
8*	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-

* Pakāpeniska H_2O_2 ievadīšana.

Lai novērtētu ūdensapgādes sistēmas metāla cauruļu ietekmi uz Fentona reakciju, daļa pilota PVC cauruļu tika aizvietota ar lietotām tērauda caurulēm (skat. 2.tabulu). Tērauda cauruļu daudzums sastādīja apmēram 2 un 50% no kopējā pilota sistēmas garuma (eksperimenti # 3 un 4).

Divi nogulumu paraugi (nogulumu paraugs A iegūts no ūdens torņa, paraugs B iegūts no ūdensapgādes sadales tīkla) tika pārbaudīti uz potenciālu katalizēt Fentona reakciju.

Lai apturētu reakciju visos Fentona reakciju eksperimentos tika izmantots nātrija sulfīts.

Uzlabotas oksidācijas metožu efektivitātes izvērtēšanai ūdens attīrīšanai no *Bacillus* sporām tika veikti trauku eksperimenti. Rīgas pilsētas krāna ūdens (filtrēts caur $0.22 \mu\text{m}$ filtru)

pH tika koriģēts pēc vajadzības izmantojot H₂SO₄ (skat. 3.tabulu). *B.subtilis* sporu suspensija tika ievadīta filtrētā krāna ūdenī, lai sporu koncentrācija sasniegtu 10⁵ KVV/ml. Pēc tam tika pievienota metāla sāls un citi nepieciešamie reaģenti. Pirmais (0 min) paraugs bija paņemts pirms H₂O₂ un/vai AA ievadīšanas.

Lai apturētu reakciju eksperimentu paraugos, tika izmantots nātrija tiosulfāts vai nātrija sulfīts.

Ūdeņraža peroksīds (30%), dzelzs (II) sulfāta heptahidrāts (99.5%) un bezūdens nātrija sulfīts (reakcijas apturēšanai) tika iegādāti no AppliChem (Vācija). Eksperimentiem tika izmantoti analītiskās tīrības CuCl₂ un sērskābe.

3.tabula

Uzlabotas oksidācijas metodes ūdens attīrīšanai no *B.subtilis* sporām

Mikroorganisms	Izmantotais metāls, mol	Katalizators, mol	Metāls : katalizators	Citi reaģenti	pH	Nr #, komentāri
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 2.58·10 ⁻⁴	H ₂ O ₂ 1.5·10 ⁻²	1:20	-	4.5	1
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 3.13·10 ⁻³	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻¹	1:25	-	3	2
<i>E.coli</i>	Cu ²⁺ 3.13·10 ⁻³	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻¹	1:25	-	3	3
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 3.6·10 ⁻²	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻²	1:25	-	3.15	4
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	NaCl 2.0 M, VAA. 1 %	N/C	5
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	NaCl 2.0 M, VAA. 1 %	N/C	6 sporas skalotas no PBS
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	VAA. 1 %	N/C	7
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	-	N/C	8
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	-	N/C	9
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 2.58·10 ⁻⁴	H ₂ O ₂ 1.5·10 ⁻²	1:20	-	3	10

VAA – virsmas aktīvā viela (nātrija dodecīl sulfāts CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na), AA – askorbīnskābe, N/C – ūdens pH netika kontrolēts.

REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

Ūdensapgādes tīklu nogulumu raksturošana

Dzelzs bija galvenais elements nogulumos, kas tika iegūti no gruntsūdens apgādāta tīkla (A) un paraugos no ūdens torņiem (skat. 4.tabulu). Nogulumos no tīkla, kas tiek barots ar attīrīto upes ūdeni (D) un mākslīgi papildinātu gruntsūdeni (B), dominējošais elements bija silīcijs.

Alumīnija daudzums bija divreiz lielāks ūdens torņu nogulumu paraugos. Mangāna koncentrācija bija augstāka paraugos, no tīkla ar gruntsūdens avotu (B).

4.tabula

Neorganisko vielu daudzums nogulumos

Elements, %	A (n=2)	B (n=2)	D (n=2)	ŪT (n=4)
	vid.	vid.	vid.	vid.
Fe	11.00±2.83	16.00±4.24	9.90±11.46	42.00±18.81
Al	5.00±1.13	5.50±1.13	5.00±3.54	10.90±3.66
Si	6.75±1.91	17.20±16.69	24.50±0.71	3.38±6.15
Mn	0.50±0.00	13.56±19.01	0.11±0.12	0.29±0.16
Mg	6.50±0.71	0.55±0.42	0.95±0.07	0.39±0.38
Ca	4.00±0.42	0.15±0.08	0.21±0.01	0.20±0.27

Lielāks mangāna daudzums paraugos, no gruntsūdens apgādāta tīkla, norāda uz to, ka nogulumu drīzāk veidojas ūdens kvalitātes ietekmē, nevis cauruļvadu korozijas dēļ, līdz ar to tīkla nogulumu neorganisko sastāvu nosaka ūdens kvalitāte.

Organisko vielu daudzums nogulumos bija lielāks, ja ūdens avots saturēja lielāku organisko vielu koncentrāciju (skat. 5.tabulu), izņemot paraugus no tīkla A, kur bija novērota liela rezultātu izkliede.

5.tabula

Organisko vielu daudzums ūdens avotā un tīkla nogulumos

Sadales sistēma	A	D	B	J
TOC ūdenī (mg/L)	2	7,5	4,5	4
NPOC nogulumos (mg/g)	5,22±4,95 (n=22)	6,51±5,33 (n=8)	2,41±0,96 (n=5)	N/M
TOC nogulumos (mg/g)	10,34±16,36 (n=12)	24,70±18,08 (n=5)	8,35±0,21 (n=2)	6,7±3,91 (n=11)

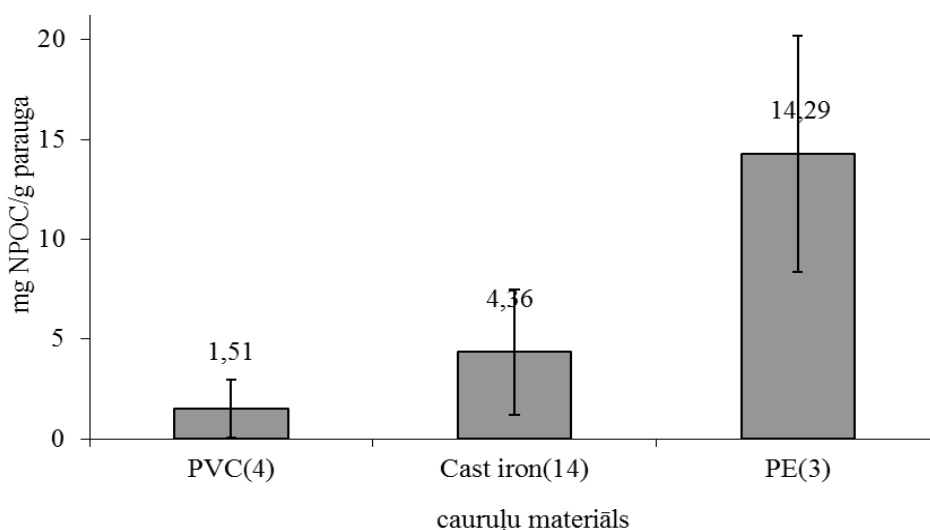
Iegūti paraugi tika „uzlikti” validēta hidrauliskā tīkla modeļa. Rezultāti parādīja, ka nogulumos, kas tika ievākti no sadalošā tīkla maģistrālām caurulēm, organisko vielu (NPOC) koncentrācija bija lielāka (6,48±5,32; n=14), nekā paraugos no tīkla strupceļiem (2,84±1,59; n=12). Zemākas organisko vielu koncentrācijas tīkla strupceļu nogulumos var būt saistītas biodegradēšanas procesiem tīklā, proti, baktērijas patērē organiskās vielas.

Ir jāatzīmē, ka sadales tīkls A (ar gruntsūdens avotu) ir vienīgā vieta, kur NPOC koncentrācija nogulumos bija augstāka, nekā ūdenī. Tika novērots, ka organisko vielu daudzumu nogulumos stipri ietekmē cauruļu materiāls (no kurām tika ievākti paraugi). Nogulumu paraugi, kas tika iegūti no PVC caurulēm, saturēja 1.51 ± 1.45 mg NPOC uz parauga gramu (n = 4),

čuguna caurulēm - $4.36 \pm 3.13 \text{ mg g}^{-1}$ ($n = 14$), bet PE caurulēm - $14.29 \pm 5.90 \text{ mg g}^{-1}$ ($n = 3$) (2.att.).

Paraugu daudzums ir ierobežots, taču šī parādība var būt izskaidrota ar to, ka PE caurules izdala organiskās vielas, kas, acīmredzot ar ūdens palīdzību nonāk un uzkrājas tīkla nogulumos. Ir zināms, ka organisko vielu daudzums, kas izdalās no PE caurulēm ir krietni lielāks, nekā no PVC caurulēm [16].

Rezultāti skaidri parāda, ka ūdensapgādes tīkla nogulumu uzkrāj organiskās vielas, taču NPOC (un TOC) koncentrācijas negatīvi korelē ar ūdens vecumu tīklā. Organisko vielu daudzumu nogulumos stipri ietekmē tīkla cauruļu materiāls.



2.attēls. Organisko vielu daudzums (NPOC) nogulumu paraugos atkarībā no cauruļu materiāla

Ir zināms, ka baktēriju šūnas aktīvi piesaistās pie metālu oksīdiem dēļ elektrisko lādiņu starpības [4]. Ņemot vērā, ka ūdensapgādes tīkls neveicina sporu ģermināciju (atgriešanās baktērijas stāvoklī) [15], ir svarīgi zināt kā *Bacillus* sporas uzvedīsies nonākot tīklā. Sporu adsorbcijas pētījuma rezultāti ir aprakstīti zemāk.

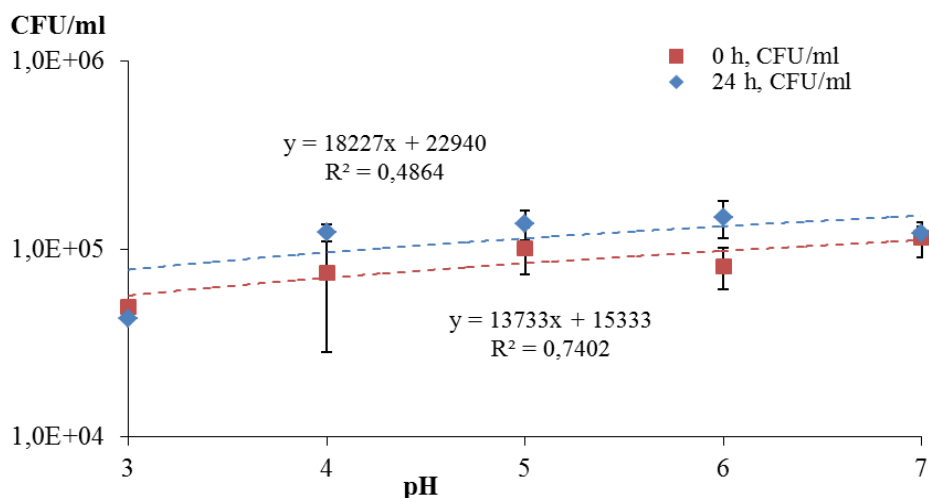
Sporu adsorbcija uz ūdensapgādes tīkla nogulumiem

Ūdens pH ietekme uz adsorbciju

Ūdens pH ietekme uz *Bacillus* sporu adsorbciju uz dažādiem nogulumu paraugiem tika pārbaudīta, veicot trauku eksperimentus pie pH vērtībām no 3 līdz 7. Nogulumu paraugs, kas tika izmantots eksperimentiem, saturēja kvarcu, getītu, hematītu; organisko vielu daudzums (mērīts kā NPOC) bija 3.4 mg/g.

Rezultāti parādīja stipru korelāciju ($R=0.74$) starp adsorbēto sporu daudzumu un ūdens pH (skat. 3.att.) .

Ūdens pH samazinājums sekmē *Bacillus* sporu adsorbciju uz nogulumiem. Šis novērojums var tikt izskaidrots ar to, ka dzelzs oksīda izoelektriskais punkts atrodas pie augstām pH vērtībām (8-10). Attālinoties no izoelektriskā punkta, veidojas lādiņš, kas piesaista pretēji lādētas daļiņas (sporas). Tādējādi, *Bacillus* sporu piesārņojumu gadījumos, ir jāizvairās no pH samazināšanas tīklā.

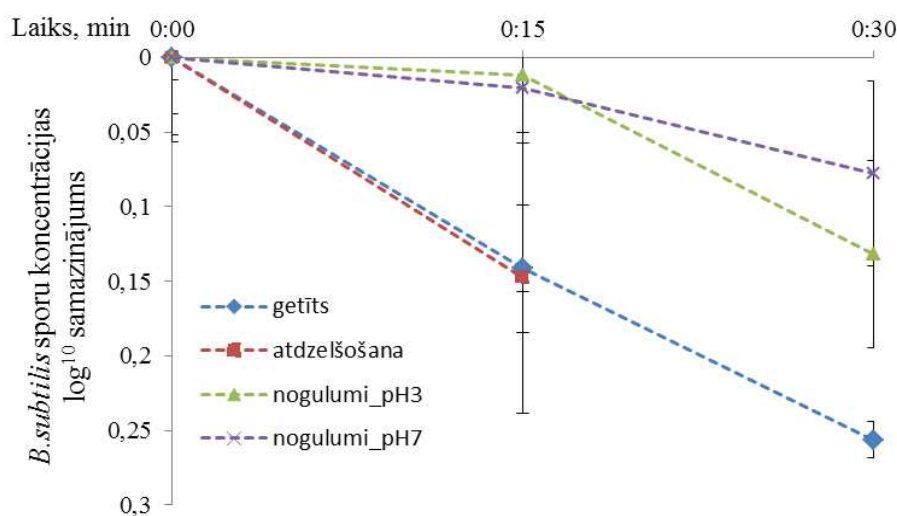


3.attēls. *Bacillus* sporu koncentrācijas samazinājums ūdenī atkarībā no pH

B. subtilis sporu adsorbcija uz dažādiem nogulumu paraugiem

Eksperimenti tika veikti ar mērķi noskaidrot sporu adsorbciju uz modeļvielas (getīta) un īstiem nogulumiem, kas tika iegūti no ūdensapgādes tīkla. Rezultāti parādīja, ka visvairāk sporas (4. att. parādīts kā logaritmiskais koncentrācijas samazinājums) piesaistījās getītam un nogulumiem no atdzelžošanas stacijas (4.att.), ko var skaidrot ar lielāku dzelzs oksīdu daudzumu šajos paraugos. Atkārtoti tika novērota negatīva korelācija starp ūdens pH un sporu adsorbciju.

Gram-pozitīvo baktēriju izoelektriskais punkts atrodas pie pH 1.75 līdz 4.15 [2]. Savukārt dzelzs hidroksīdu izoelektriskais punkts ir pie pH 8.5. Līdz ar to, starp šūnām un oksīdu daļiņām veidosies elektrostatiskā mijiedarbība. Ņemot vērā, ka lādiņš, ko rada baktērijas ir negatīvs, salīdzinot ar lādiņu, ko rada metālu oksīdi, elektrostatisko piesaisti galvenokārt izraisa nogulumu, nevis šūnas. Sasniedzot metālu oksīdu izoelektrisko punktu, teorētiski samazinās elektrostatisko mijiedarbību.



4. attēls. *B. subtilis* sporu koncentrācijas samazināšana ūdenī, dēļ adsorbcijas uz nogulumiem

Ūdensapgādes tīkli darbojas kā ķīmiski un mikrobioloģiski reaktori, kas mijiedarbojas ar transportējamo ūdeni [9]. Ūdensapgādes sistēmas caurules ir pārklātas ar bioplēvē, korozijas produktiem un tīkla nogulumiem, kas samazina dezinfekcijas vielu koncentrāciju ūdenī [21] un pasargā mikroorganismus no dezinfekcijas [3]. Tāpēc jāpievērš pastiprināta uzmanība ne tikai ūdens, bet arī cauruļu iekšējo sieniņu attīrīšanai. Liela mēroga pilota eksperimenti tīkla attīrīšanai no sporām ir aprakstīti zemāk.

Pilota sistēmas attīrīšana no *Bacillus* sporām

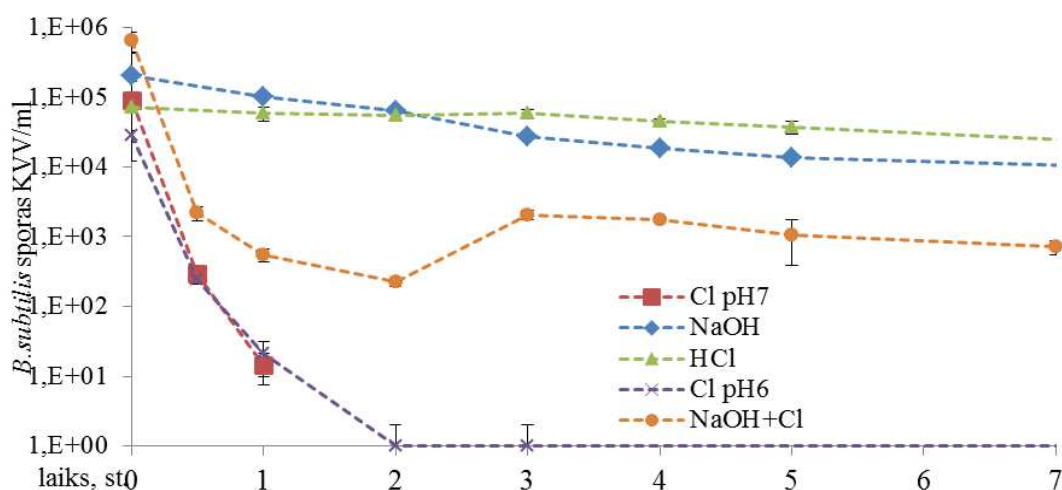
Pilota sistēmas attīrīšanas eksperimentu rezultāti parādīja, ka ātrākā metode ūdens attīrīšanai no *B. subtilis* sporām ir ūdens hlorēšana (pie pH 6 vai 7) (skat 5.att.). Šokveida

hlorēšana ar brīvā hlora koncentrāciju 200 mg/L nogalināja 5 log₁₀ (99.999 %) *B. subtilis* sporu trīs stundu laikā. Dezinfekcijas kinētika sporu nogalināšanai pie pH 6 un pH 7 bija līdzīga.

Brīvais hlors nogalināja 84% sporu uz PVC kuponiem 3 stundu laikā pie pH 6 un 95% divu stundu laikā pie pH 7 (skat. 6.att.). Tālāka dzīvotspējīgu sporu koncentrācijas samazināšana uz kuponu virsmām netika novērota.

NaOH (1.2% svara koncentrācija) samazināja dzīvotspējīgu *B. subtilis* sporu daudzumu par 1Log₁₀ (90%) četru stundu laikā (skat 5.att.). HCl (0.2% koncentrācija) nenogalināja *B. subtilis* sporas, taču sekmēja sporu piesaisti pie PVC cauruļu virsmām.

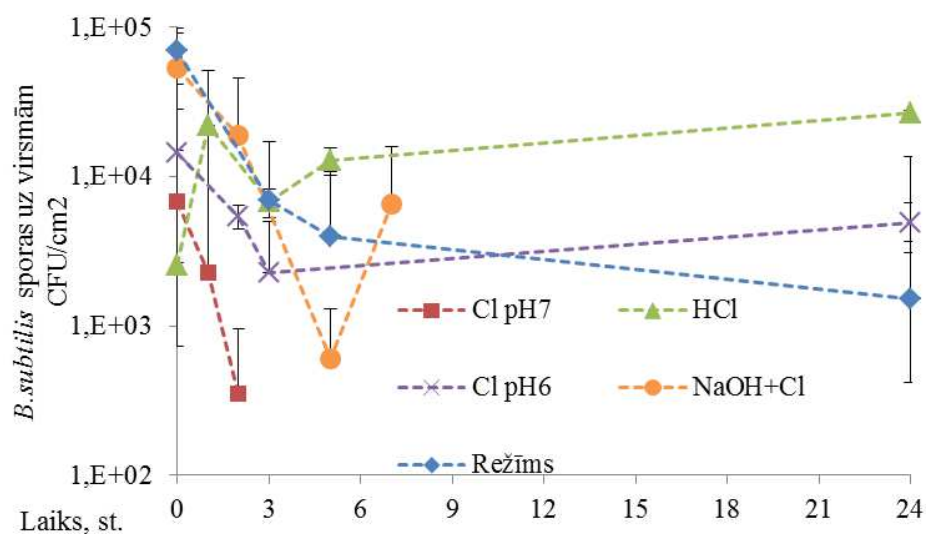
Nātrija hidroksīda (1.5%) un nātrija hipohlorīta (200 mg/L brīvā hlora) kombinācijas sporu daudzuma samazināšanas kinētika pirmo 30 minūšu laikā bija līdzīga, hlorēšanas eksperimentu kinētikai. Taču nākošo 1.5 stundu laikā ģerminēto spējīgo sporu daudzums palielinājās no $2.2 \cdot 10^2$ līdz $2.1 \cdot 10^3$ uz mililitru un palika nemainīgs līdz eksperimenta beigām.



5.attēls. Ūdens attīrīšana no *B.subtilis* sporām

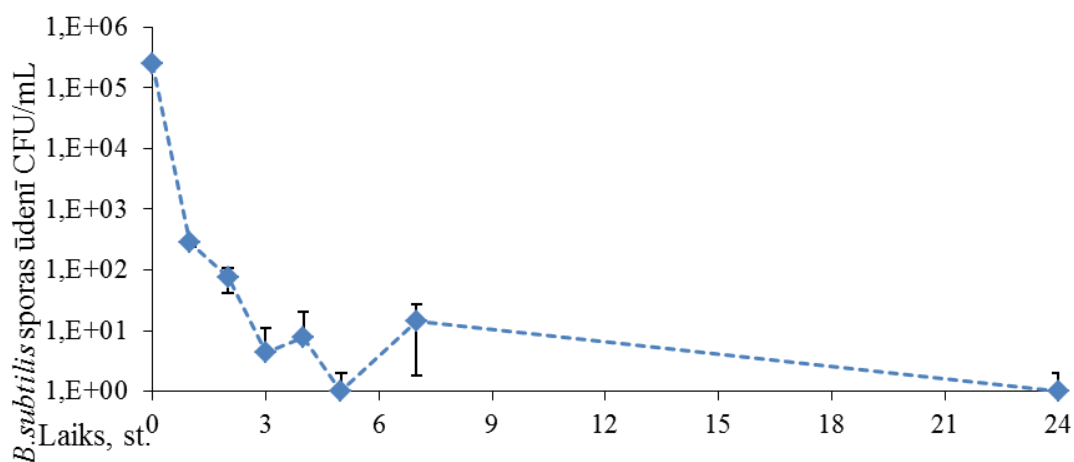
Izmantojot NaOH un NaOCl kombinācijas metodi sporu daudzums uz kuponiem samazinājās par 2 log₁₀ (99%) piecu stundu laikā (skat. 6.att.).

Lai novērtētu paaugstināta ūdens pH efektivitāti sporu desorbijai no cauruļu virsmām apstākļos, kas ir maksimāli pietuvināti īstam ūdensapgādes tīklam, eksperimenti tika veikti pirms tam izaudzējot 2 nedēļas vecu bioplēvi uz pilota iekšējām virsmām. Attīrīšanas metode sastāvēja no atkārtotas brīvā hlora un sārmu izmantošanas (skat. 1.tabulu).



6.attēls. *B.subtilis* dzīvotspējīgu sporu koncentrācijas samazinājums uz PVC kuponu virsmām

Rezultāti parādīja, ka NaOH sekmēja sporu desorbciju no cauruļu virsmām, kas tika atspoguļots pieaugot sporu koncentrācijai ūdenī (skat. 7. att.). Šī metode bija visefektīvākā *B. subtilis* sporu nogalināšanai uz PVC cauruļu virsmām (skat. 6. att. eksperiments apzīmēts kā Režīms).



7.attēls. *B.subtilis* sporu koncentrācijas izmaiņas ūdenī izmantojot daudzpakāpju attīrīšanas metodi.

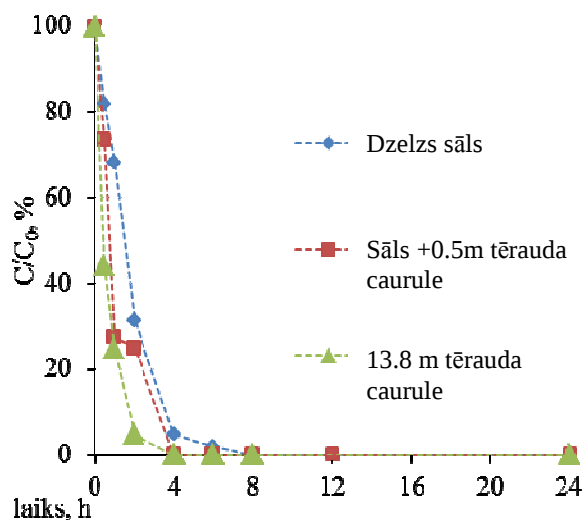
Pēc pirmās hlorēšanas (3h) dzīvotspējīgo sporu daudzums ūdenī samazinājās pa 1 log₁₀. Pēc otrās hlorēšanas kopējais sporu daudzuma samazinājums bija 1.66 log₁₀ jeb 98%. Iegūtie rezultāti ir

nedaudz labāki par iepriekš iegūtiem [18] liela izmēra pilota attīrīšanas eksperimentos no *Bacillus* sporām.

Uzlabotas oksidācijas izmantošana ūdensapgādes sistēmas pilota attīrīšanai no parakvata pesticīda

Lai novērtētu ūdensapgādes sistēmas cauruļu potenciālu katalizēt Fentona reakciju, daļa no pilota PVC caurulēm tika aizvietota ar lietotām tērauda caurulēm (skat. 2.tabulu). Rezultāti parādīja (skat. 7.att.), ka tērauda caurules sekmēja Fentona reakciju. Vismazākais parakvata noārdīšanas ātrums bija eksperimentā, kurā pilota caurules netika mainītas (#1). Izmantojot tikai 0.5 tērauda caurules (apmēram 2% no pilota sistēmas kopējā garuma), bija novērots pozitīvs efekts uz reakcijas ātrumu (taču šajā eksperimentā tika izmantota arī FeSO_4 sāls reakcijas katalizēšanai). Palielinot tērauda cauruļu daļu līdz apmēram 50%, tika sasniegts vēl lielāks reakcijas ātrums un dzelzs sāls izmantošana nebija nepieciešama.

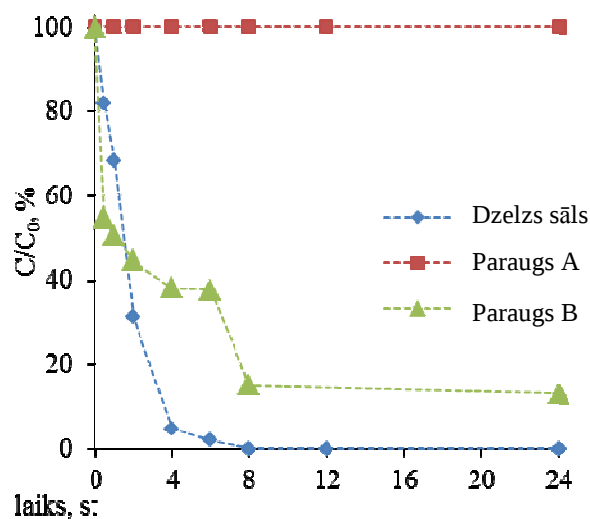
Tika novērtēti divi nogulumu paraugu (paraugs A iegūts no ūdensapgādes tīkla, paraugs B – no ūdens torņa) spēja katalizēt Fentona reakciju. Nogulumu neorganisko vielu sastāvs parādīts 6. tabulā. Eksperimentu rezultāti parādīja, ka paraugs A neveicināja pesticīda noārdīšanu, savukārt nogulumu paraugs B parādīja spējas katalizēt reakciju un samazināja pesticīda koncentrāciju ūdenī par vairāk nekā 80% (skat.8.att.).



7.attēls. Tērauda cauruļu ietekme uz parakvata noārdīšanu

Neorganisko savienojumu daudzums nogulumu paraugos

Savienojumi	Paraugs A	Paraugs B
	Daudzums (wt. %)	
Fe ₂ O ₃	73.35	81.51
SiO ₂	3.23	2.71
CaO	5.65	0.73
SO ₃	0.24	0.68
MnO	0.17	0.15
TiO ₂	0.04	0.05
P ₂ O ₅	2.15	---
Al ₂ O ₃	---	0.44
Cr ₂ O ₃	0.01	---
ZrO ₂	---	0.01
ZnO	---	0.15
CuO	---	0.05
K ₂ O	---	0.02
NiO	---	0.01
BaO	0.24	---
MgO	0.14	---
SrO	0.05	---
ZnO	0.03	---
Cl	---	0.11
Ūdens	14.70	13.38



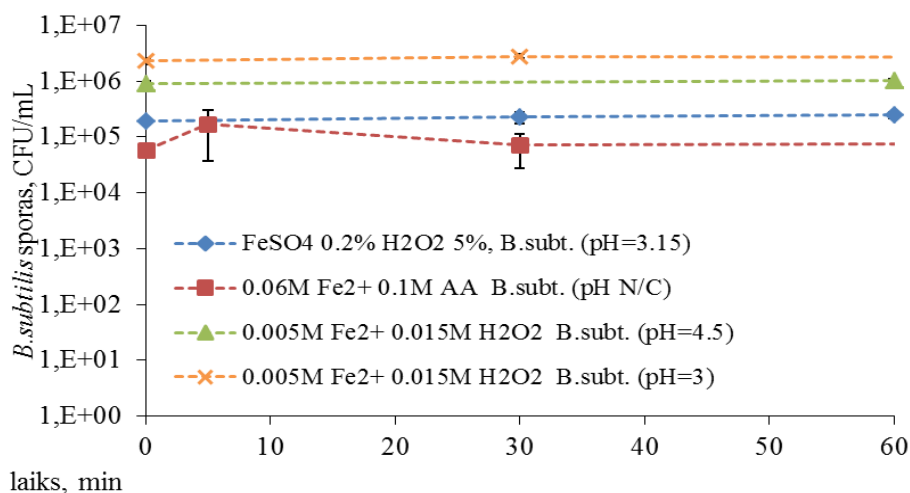
8.attēls. Tīkla nogulumu efekts uz pesticīda noārdīšanu

Tik liela starpība dažādu nogulumu reakcijas ietekmē uz pesticīda noārdīšanu ir attiecināma uz paraugu krasi atšķirīgu neorganisko sastāvu. Līdz ar to, nogulumi var sekmēt Fentona reakciju, taču rūpīgi jāizvērtē to sastāvs.

Uzlabotas oksidācijas izmantošana *B.subtilis* sporu iznīcināšanai ūdenī

Dzelzs un varš tika testēti kā iespējamie katalizatori Fentona reakcijai *B.subtilis* sporu iznīcināšanai ūdenī trauku eksperimentos. Tika pārbaudītas dažādas attiecības starp katalizatoru (metāla sāli) un oksidētāju.

Uzlabotās oksidācijas metode, kas parādīja labus rezultātus parakvata pesticīda noārdīšanai ūdenī ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $4.6 \cdot 10^{-4}$ mol + H_2O_2 $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol; #1 un #10 3.tabulā) neietekmēja (neiznīcināja) dzīvotspējīgu *B.subtilis* sporu koncentrāciju ūdenī (att.9). Acīmredzot, aktīvo vielu koncentrācijas bija pārāk zemas, lai noārdītu rezistentas sporas. Dotajā eksperimentā aktīvo vielu koncentrācijas bija viszemākās. Jāatzīmē, ka ne viens eksperiments, kur tika izmantota dzelzs sāls, neradīja ievērojamu dzīvotspējīgu sporu koncentrācijas samazinājumu (skat. att. 9). Acīmredzot, hidoksīlu radikāļu daudzums, kas veidojas reakcijas procesā ir nepietiekošs, lai nogalinātu sporas. Ir pierādīts, ka varš (izmantots kā uzlabotās oksidācijas katalizators) ir piecas reizes aktīvāks, nekā dzelzs [28]. Tāpēc tālākos eksperimentos kā katalizators tika izmantots varš.

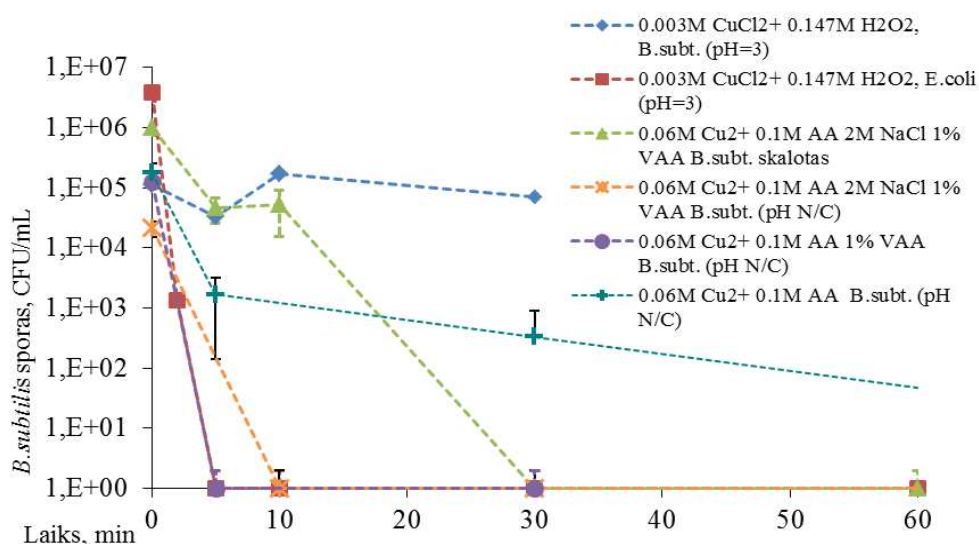


9.attēls. *B.subtilis* sporu iznīcināšana ūdenī izmantojot Fentona reakciju un dzelzs sāli kā katalizatoru

Uzlabotās oksidācijas metode, izmantojot Cu^{2+} $3.13 \cdot 10^{-2}$ mol un H_2O_2 $1.47 \cdot 10^{-2}$ mol nogalināja 5-log_{10} (99.999 %) *E.coli* šūnu 5 minūšu laikā (kontroles paraugos (bez ūdeņraža peroksīda) šūnu koncentrācija palika nemainīga), taču attiecībā pret *B.subtilis* sporām, šāda

efektivitāte netika novērota (skat 9.att.). Iegūtie rezultāti ir izskaidrojami ar to, ka *Bacillus* sporas ir daudz izturīgākas pret apkārtējās vides iedarbību par *E.coli* baktērijām.

Labākie rezultāti *B.subtilis* iznīcināšanā tika iegūti izmantojot Cu^{2+} $6 \cdot 10^{-2}$ M, AA $1.0 \cdot 10^{-1}$ M ar 2M NaCl un 1% virsmas aktīvās vielas). Rezultāti parādīja $5 \log_{10}$ (99.999%) *Bacillus* sporu iznīcināšanu 10 minūšu laikā. Kā tika minēts materiālu un metožu sadaļā, *Bacillus* sporu suspensija tika pagatavota PBS buferī. Ja sporas, tika skalotas no PBS bufera, tad laiks, kas nepieciešams 99.999% sporu iznīcināšanai, palielinājās līdz 30 min (skat.10.att.).



10.attēls. *B.subtilis* sporu iznīcināšana ūdenī izmantojot vara sāli rekcijas katalizēšanai

Acīmredzot, sāļi, kas ir PBS sastāvā veicina uzlabotās oksidācijas reakciju, kas ir saskaņā ar citiem autoriem [5]. $5 \log_{10}$ (99.999%) *B.subtilis* sporu tika iznīcinātas, izmantojot vara sāli un askorbīnskābi (bez papildu sāls, virsmas aktīvo vielu un pH korekcijas), bet laiks, kas nepieciešams šādam rezultātam palielinājās līdz 2 stundām. Iegūtie rezultāti padara šo metodi vienkārši pielietojamu attīrīšanas gadījumā, jo pH korekcija (ko ir sarežģīti veikt īstā ūdensapgādes sistēmā) nav nepieciešama.

SECINĀJUMI

1. Ūdensapgādes sistēmas darbojas kā sarežģīti reaktori, kas mijiedarbojas ar transportējamo ūdeni. Ūdens kvalitāte ietekmē nogulumu sastāvu un otrādi. Ūdensapgādes tīkla nogulumu uzkrāj organiskās vielas, bet to daudzums negatīvi korelē ar ūdens vecumu. Organisko vielu koncentrācija nogulumos ir atkarīga no sistēmas cauruļu materiāla.

2. pH samazinājums sekmē *Bacillus* sporu adsorbciju uz nogulumiem un uz cauruļu virsmām. Tīkla piesārņojuma gadījumā ar *Bacillus* sporām, ir jāizvairās no skalošanas ar skābi saturošiem reaģentiem, kas varētu samazināt ūdens pH, veicinot sporu adsorbciju uz cauruļu virsmām.

3. No tradicionālām metodēm visātrākais *Bacillus* sporu deaktivējošais līdzeklis ūdenī ir aktīvais hlors (pie pH 6 vai 7). NaOCl ar brīvā hlora koncentrāciju 200 mg/L nogalināja 5 log₁₀ *Bacillus* sporas trīs stundu laikā. NaOH sekmēja sporu desorbciju no cauruļu sienām. Jauna metode, kas ietver sevī atkārtotu hlora ievadīšanu pēc sārna izmatošanas (sporu desorbcijai) parādīja vislabākos rezultātus *Bacillus* sporu dezaktivācijai uz PVC kuponu virsmām.

4. Ūdens pH spēlē lielu lomu parakvata pesticīda degradēšanā, izmantojot uzlabotās oksidācijas metodi. Pie pH 5 24 stundu laikā tika noārdīti tikai 30% no pesticīda daudzuma, savukārt pie pH 3, pilna pesticīda noārdīšana tika sasniegta jau pēc 8 stundām. Ūdensapgādes tīkla metāliskās caurules veicina heterogēno Fentona reakciju un palielina noārdīšanas ātrumu. Ūdensapgādes sistēmu nogulumus arī var izmantot kā reakcijas katalizatoru, taču rūpīgi jāizvērtē nogulumu sastāvs.

5. Modificēta Fentona reakcija izmantojot vara sāli un askorbīnskābi kā katalizatoru, bija visātrākā metode *Bacillus* sporu iznīcināšanai ūdenī (5log₁₀, jeb 99.999 % 10 minūšu laikā) starp visām metodēm, kas tika aprobētas pētījuma laikā. Modificēto Fentona reakciju var izmantot ūdens attīrīšanai no *Bacillus* sporām bez pH korekcijas.

Darba rezultāti parādīja, ka ūdeni var viegli un efektīvi attīrīt pēc tīša piesārņojuma ar *Bacillus* sporām, taču papildu uzmanība ir jāvelta ūdensapgādes sistēmu cauruļu virsmām. Neskatoties uz to, ūdensapgādes tīkla caurules var ne tikai traucēt attīrīšanas procesiem, bet var arī spēlēt katalizatora lomu uzlabotas oksidācijas procesā un sekmēt tīkla attīrīšanu no pesticīda (un, iespējams, arī citiem organiskiem savienojumiem). Izstrādātas metodes var tikt pielietotas

ūdensapgādes sistēmu attīrīšanai pēc apzināta piesārņojuma ar *Bacillus* sporām un parakvata pesticīda.

GENERAL DESCRIPTION

State of the art

Drinking water distribution networks (WDNs) are critical infrastructures that are potential targets for terrorists' attacks [11]. Intentional contamination of the WDNs is the most serious of the possible attack scenarios [19]. There is a long history of the use of water resources as both a target and a tool of terrorism. For the last 14 years (from 2000 to 2014) there are more than 40 documented facts concerning terrorism related threats for drinking water systems around the world [12]. Moreover calculations have shown that an attack of the selected strategic point of WDN supplying 100000 people could result in less than \$0.05 per death [19] but the decontamination of the system would cost much more. The mitigation of consequences after the accidental wastewater cross-connection in Nokia (Finland) in 2007 cost at least 3.7 million euros (3.9 million \$) [8].

Although there has been many studies of how to protect the WDNs from the deliberate attack [24, 11, 13, 19] the knowledge about the decontamination of the systems is not sufficient to recover systems in reasonable time and put back into normal operation. To relief consequences after the deliberate or accidental contamination of WDN there is a need to understand the processes occurring within the network as WDNs are described as biological and chemical reactors that interact with the transported water [9] with reactive surfaces and mobile sediments and not as inert transporting systems. It is clear that decontamination (introduction of chemicals) gets complicated by chemical, microbiological and physical interactions; moreover the method itself must be safe.

This thesis focuses on the decontamination of the drinking water distribution system after the deliberate contamination with resistant microorganisms (spores of *Bacillus anthracis*) and pesticide (paraquat). Both *Bacillus* spores (causing agent of anthrax) and pesticides are categorized as threats for drinking water systems. Pesticides and related commercial chemicals are more likely to be used by terrorists to contaminate water supplies [11] because they are commonly produced, distributed and used throughout the world. *Bacillus anthracis* spores are stable in water for long periods of time and strongly resistant to the common drinking water disinfection methods [25].

Aim of the thesis:

The overall aim of this thesis is to develop methods for the decontamination of WDNs after the deliberate pollution with chemical or biological agents.

Tasks of the thesis:

1. To gain more knowledge to understand processes occurring in the distribution network and evaluate the risk of accumulation of the contaminants in the network;
2. To understand the ability of bacterial spores to adhere to the distribution systems deposits and this way survive through disinfection;
3. To test and compare possible conventional methods for decontamination of large scale pilot system.
4. To test advanced oxidation method for decontamination of a large scale pilot system.

Scientific novelty and the application of the study

Drinking water distribution systems are potential targets for terrorists' attacks [11]. There has been many studies of how to protect the WDNs from the deliberate attack [11, 13, 19, 24] however the knowledge about the decontamination of the systems is not sufficient.

This thesis describes the processes occurring in the WDNs, identifying that contamination agents may persist not only in the water phase but also on the distribution system pipe surfaces. Also the distribution system deposits showed tendency for adsorption of both organic carbon (OC) and *Bacillus* spores. The results showed that water can be easily decontaminated after the deliberate pollution with the *Bacillus* spores; but the WDN pipe surfaces need additional treatment. However, distribution system pipes can not only interfere with the decontamination procedures (because of corrosion, deposits and biofilm consume reagents), but also work as catalysts for advanced oxidation process (AOP) and benefit the reaction for decontamination of water from Paraquat pesticide.

The results of the thesis have been reported and discussed in 6 international conferences and 3 international project meetings:

- “49th RTU international scientific conference” in Riga, Latvia, October 13-16, 2008.

- “1st IWA East European Regional Young Water Professionals Conference” in Minsk, Belorussia, May 21-22, 2009.
- “50th RTU international scientific conference” in Riga, Latvia, October 12-16, 2009.
- “Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: technologies, design and operation” in Moscow, Russia, June 2-4, 2010.
- “Integrated water resources management Karlsruhe 2010” in Karlsruhe, Germany, November 24-25, 2010.
- “51st RTU international scientific conference” in Riga, Latvia, October 13-16, 2011.
- 18 months Secureau project meeting in IWW, Mülheim-an-der-Ruhr, Germany, October 13-15, 2010.
- 30 months Secureau project meeting in SOTON, Southampton, United Kingdom, September 7-9, 2011.
- 42 months Secureau project meeting in RTU, Riga, Latvia, September 24-25, 2012.

Due to the limited access for the part of the data the wider approbation was not possible because of the security reasons. The applicability of the developed methods was evaluated in the real distribution network which is no longer in use.

Scope of work

The thesis consists of 5 chapters: Introduction, materials and methods, results and discussions, conclusions, 2 appendixes, 120 references, 30 figures, 12 tables, together 87 pages.

Chapter 1 involves general literature review on issues regarding potential contamination of WDNs with chemical and microbiological agents. The problem of lack of the information concerning decontamination of distribution systems is defined.

Chapter 2 concentrates on the detailed literature review of the processes occurring in the WDNs, conventional water decontamination methods from *Bacillus* spores, AOPs for decontamination of water from pesticides and *Bacillus* spores.

Chapter 3 describes all the methods used for analysis and experimental setups.

Chapter 4 involves the results and discussions developed in the current study regarding distribution system deposits and their potential for the accumulation of the OC (full scale study)

and *Bacillus* spores (batch experiments), conventional water decontamination methods from *Bacillus* spores (large scale pilot study), use of AOPs for decontamination of water after pollution with PQ pesticide (large scale pilot study) and *Bacillus* spores (batch scale).

Chapter 5 summarizes main conclusions of this thesis.

BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW

Drinking water distribution systems are potential targets for terrorists' attacks [11]. *Bacillus anthracis* spores (causing agent of Anthrax) have strong potential to cause waterborne threats. Moreover, they remain stable in water for long periods of time and strongly resistant to the common drinking water disinfection methods [25]. Commercial chemicals that are commonly produced, distributed and used throughout the world also may be used by terrorists to contaminate water supplies [11]. Of particular concern are pesticides and related chemicals used to kill insects, rodents and plants. Paraquat is a toxic chemical that is widely used as an herbicide (plant killer). Paraquat is linked to the development of Parkinson's disease [17].

Distribution system possess challenges because the inner surfaces of drinking water distribution system contain biofilm, loose deposits and corrosion products, which consume disinfectants [21] and protect microbes from exposure to chemical agents. Disinfection agents fail to penetrate the biofilm rapidly or completely, also diffusion in a biofilm proceeds at rates approximately 20 to 80 percent of those in pure water [32]. Besides the accumulation of particles and sediments takes place inside the distribution systems. These sediments are reported to contain organic (polyaromatic hydrocarbons) [6, 10] and inorganic [6, 34] and even toxic [6] contaminants. Also pipeline deposits were found to be the key site for microbial growth [35].

To decontaminate water from microbiological agents the strong chemical oxidants are usually used [27]. At high doses and/or long residence time the conventional chemical agents such as free chlorine releasing reagents in bulk water have been shown to be effective in neutralizing spores [26, 27]. However, even if after cleaning procedures spore concentration in water appears low there is still a high risk that pathogens are present on the distribution system pipe surfaces [18, 20, 22, 33]. Even if conventional methods may not be effective in decontamination of the WDN from resistant agents, literature survey [8] has shown that traditional methods such as a disinfection with chlorine, acid or alkaline treatment should be

given a priority as the water companies have accumulated the experience and the equipment for routine usage of these methods.

The traditional chemical and biological treatments are not sufficiently effective for most pesticides [30]. Moreover, in some physical processes there is a simple transfer of the pollutants from one phase to another, not being destroyed. The main advantage of the AOPs is the complete destruction of contaminants to harmless compounds, e.g. CO₂, water and inorganic salts [23] leading essentially no side effects.

Advanced oxidation reactions showed to be effective for inactivation of *Bacillus* spp. spores [5, 28, 29, 31] and degradation of paraquat pesticide [30].

MATERIALS AND METHODS

To characterize water quality parameters instrumental analyses were used (pH, electroconductivity, turbidity, etc.) according to Latvian Standards (LVS ISO).

In total 56 samples of loose deposits were collected during a planned campaign of unidirectional flushing of distribution networks or from the bottom of water reservoirs (WR) in eight small towns of Latvia during the annual cleaning. Comparison of NOM isolation methods was performed [14]. The results showed that the method of hot alkaline treatment [1] combined with NPOC analysis is the most effective method, accurate and simple for isolation (desorption) of NOM from LD of drinking water DS and the determination of organic carbon concentration.

To evaluate the potential of *Bacillus* spores to adsorb to the loose deposits batch tests were performed. pH of filtered (0.1µm) tap water was adjusted to desired value (3, 4, 5, 6 and 7). 5 ml of water was mixed with the 0.15 g of LD and then *B.subtilis* spore suspension was inoculated in the dish. Water samples were taken immediately after inoculation and 24h after the inoculation. The suspension was heat shocked (before adding to the R2A agar plates) at 70 °C for 30 min to eliminate vegetative cells [7]. Afterwards serial dilutions (when necessary) and cultivation on the R2A agar plates was done.

Large scale pilot experiments were performed to evaluate the conventional decontamination methods that can be applied to drinking water network following contaminated with *Bacillus* spores. Briefly - spores were introduced into pilot system with a total volume 99 l (Figure 1) and recycled for 48 h. After that time selected decontamination agent (Table 1) was

introduced into the pilot system. The total volume of the pilot loop (fig.1) is 99 L and the total length is 28 m. The Inner diameter of the pipes is 75 mm.

Table 1.

Run	Reagent used	Concentration, mg/L	Total time, min	Target pH	Biofilm
1	NaOH	12	300	N/C*	no
2	HCl	2	300	N/C	no
3	Free Cl	200	150	6	no
4	Free Cl	200	1440	7	no
5	NaOH + Cl	15 + 200	420	N/C	no
6	NaOCl→NaOH →NaOCl	200→15→200	180→180→1080	6→N/C→6	2 weeks

* N/C – pH was not controlled

Samples were taken both from bulk and from surface (coupons). Also prior to one the experiments (Run 6) the pilot systems was filled with a tap water and water was recycled for 2 weeks to grow the biofilm on the pipe walls.

Sodium thiosulfate was used to stop the reaction in the samples taken from experiments where chlorine was involved. Acetic acid was used to stop the reaction in the samples taken from experiments with NaOH. NaOH was used to stop the reaction in the samples taken from experiments with HCl.

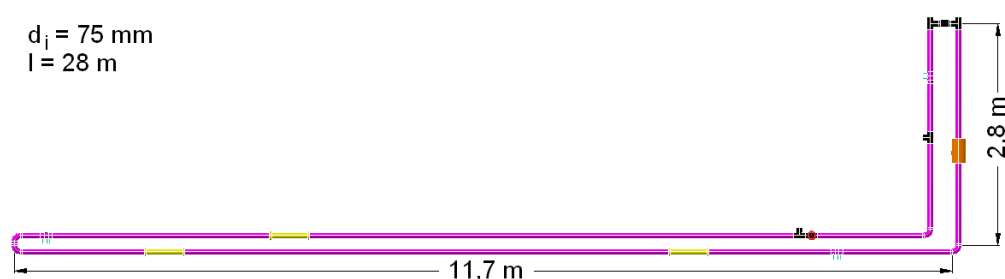


Figure 1. Pilot distribution system

To evaluate the advanced oxidation process (modified Fenton reaction) efficiency for degradation of paraquat pesticide experiments were performed in the pilot loop (Figure 1).

Tap water was recycled in the loop for 1 h to reach equilibrium conditions. Afterwards PQ was introduced into the system to reach the final concentration of paraquat of 100 mg/L (3.9

$\times 10^{-4}$ M), followed by the addition of the necessary amount of concentrated sulphuric acid to achieve the desired initial pH. Afterwards, the reagents were added into the system (Table 2). Sodium sulphite was used to stop the reaction in the samples.

To evaluate the ability of distribution system water pipes in catalysing the Fenton's reaction, some sections of the PVC from the pilot loop were replaced by used iron pipes (see Table 2). The installed iron pipe sections represented approximately 2 and 50 % of the total length of the loop (RUN #3 and RUN #4 respectively).

Table 2

Experimental conditions for degradation of paraquat in the pilot loop

Run#	[FeSO ₄ ·7H ₂ O] ₀ , M	[deposits], mg/L	pH ₀	Iron pipes, m	Iron pipes, %
1	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-
2	5.0×10^{-4}	-	5.0	-	-
3	5.0×10^{-4}	-	3.0	0.5	1.8
4	-	-	3.0	13.6	48.5
5	-	128 A	3.0	-	-
6	-	744 B	3.0	-	-
7*	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-
8*	5.0×10^{-4}	-	3.0	-	-

* Gradual addition of H₂O₂.

Two sediments samples (one obtained from the drinking water distribution system – deposit A – and another obtained from the tower of the water distribution system – deposit B) were tested for their ability to catalyse the Fenton's reaction.

Sodium sulphite was used to stop the reaction in the samples.

Experiments for inactivation of *Bacillus* spores in water using advanced oxidation were carried out in a lab scale. Drinking water from Riga city supply was filtered through 0.22 μ m filter to exclude contamination of samples with other organisms. pH was corrected using H₂SO₄ if necessary (see Table3). *B. subtilis* spore suspension was introduced into filtered water to reach the target concentration of 10^5 CFU/ml. Afterwards metal salt and other necessary reagents (see Table3) were added. After the first sample was taken H₂O₂ or ascorbic acid (AA) was added.

Sodium thiosulfate or sodium sulphite were used to stop the reaction in the further samples.

Hydrogen peroxide solution (30% w/v), iron (II) sulphate heptahydrate (99.5%) and anhydrous sodium sulphite were purchased from AppliChem (Germany). Analytical grade CuCl₂ (Poland) and Sulphuric acid (Poland) (96%) were used.

Table 3

Treatment approaches for inactivation of *B.subtilis* spores

Microorganism	Transition metal , mol	Catalyzer, mol	Ratio metal to catalyst	Other reagents	pH	Run #, comments
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 2.58·10 ⁻⁴	H ₂ O ₂ 1.5·10 ⁻²	1:20	-	4.5	1
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 3.13·10 ⁻³	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻¹	1:25	-	3	2
<i>E.coli</i>	Cu ²⁺ 3.13·10 ⁻³	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻¹	1:25	-	3	3
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 3.6·10 ⁻²	H ₂ O ₂ 1.47·10 ⁻²	1:25	-	3.15	4
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	NaCl 2.0 M, surf. 1 %	N/C	5
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	NaCl 2.0 M, surf. 1 %	N/C	6 spores washed from PBS
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	surf. 1 %	N/C	7
<i>B.subtilis</i> 6051	Cu ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	-	N/C	8
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 6.0·10 ⁻²	AA 1.0·10 ⁻¹	1:5	-	N/C	9
<i>B.subtilis</i> 6051	Fe ²⁺ 2.58·10 ⁻⁴	H ₂ O ₂ 1.5·10 ⁻²	1:20	-	3	10

Legend: surf. – surfactant (sodium dodecyl sulphate CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na), N/C – pH not controlled

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of deposits from WDNs

Iron was the dominant element in sediments from distribution system supplied by groundwater (A) and the water reservoirs. In sediments from system supplied by treated surface and groundwater (D and B respectively) silica was the dominant element (Table 4). Aluminum content in the samples from WR was two times higher than in the samples from WDNs pipes. Manganese concentration was higher in the pipes supplied by groundwater (at the site B).

Table 4

Chemical parameters of loose deposits

Parameter, %	A (n=2)	D (n=2)	B (n=2)	WR (n=4)
	mean	mean	mean	mean
Fe	11.00±2.83	16.00±4.24	9.90±11.46	42.00±18.81
Al	5.00±1.13	5.50±1.13	5.00±3.54	10.90±3.66
Si	6.75±1.91	17.20±16.69	24.50±0.71	3.38±6.15
Mn	0.50±0.00	13.56±19.01	0.11±0.12	0.29±0.16
Mg	6.50±0.71	0.55±0.42	0.95±0.07	0.39±0.38
Ca	4.00±0.42	0.15±0.08	0.21±0.01	0.20±0.27

Elevated levels of manganese in the samples from groundwater (B) supplied area indicate that the source of deposits is mainly the treatment plant rather than the corrosion of the pipes thus the inorganic composition of loose deposits strongly depends on source water quality.

The concentration of organic matter was higher when the source water contained higher level of NOM (Table 4) except for the samples for network A, where the variations among results were significant.

Table 4
Organic carbon in water and sediments from different drinking water distribution systems

Distribution system	A	D	B	J
TOC in water (mg/L)	2	7,5	4,5	4
NPOC in sediments (mg/g)	5,22±4,95 (n=22)	6,51±5,33 (n=8)	2,41±0,96 (n=5)	N/M
TOC in sediments (mg/g)	10,34±16,36 (n=12)	24,70±18,08 (n=5)	8,35±0,21 (n=2)	6,7±3,91 (n=11)

The obtained concentrations of organic matter in sediments from network A were plotted against the validated hydraulic model of the distribution system. The results showed that sediments samples collected from the transit pipes contained higher amounts of NPOC ($6,48 \pm 5,32$; $n=14$) than samples obtained from dead ends ($2,84 \pm 1,59$; $n=12$). Lower levels of OC in sediments in dead ends may be attributed to the consumption of organics by bacteria.

It should be pointed out that network A (supplied by groundwater) is the only place where NPOC concentration in the loose deposits was higher than in the water. NPOC in the deposits samples differs significantly depending on the material of the pipes the samples were taken from. PVC pipes contained on average 1.51 ± 1.45 mg of NPOC per g of sample ($n = 4$), CI pipes - 4.36 ± 3.13 mg g⁻¹ ($n = 14$), but PE pipes - 14.29 ± 5.90 mg g⁻¹ ($n = 3$) (see Figure 2). The amount of samples is limited, but this phenomenon can be attributed to the PE pipes leaching organic compounds which obviously have been transported through the distribution system. PE pipes have been shown to leach more volatile organic compounds than PVC pipes [16].

It is clear that loose deposits accumulate organic matter, but the concentrations of NPOC (and TOC) correlates negatively with the water age within the network. Also the concentrations of OC in the sediments samples differ significantly depending on the distribution system pipe materials.

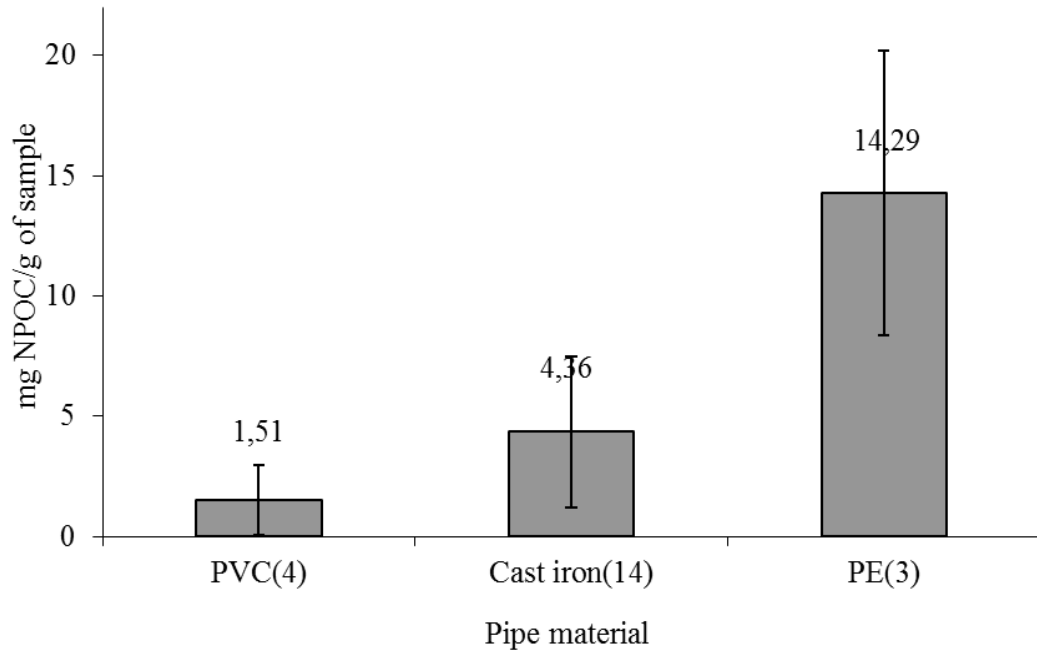


Figure 2. NPOC in deposits samples according to pipe material

Bacterial cells have strong affinity to organic matter and metal oxides due to differences in surface charges [4]. As drinking water environment is not favourable for germination of spores [15] it is important to know the behaviour of spores introduced into system. This research is described in the next part of the thesis.

Adsorption of bacteria and spores to WDN sediments

Water pH effect on sorption

The effect of water pH on the *Bacillus* spore sorption on the distribution system loose deposits was studied at the pH range from 3 to 7, as these are possible pH values in normal system operation conditions or in conditions during acidified water flushing (pH 3-5). The deposit sample used for the experiments contained quartz, goethite and hematite; organic carbon (measured as NPOC) concentration is 3.4 mg/g in the sample.

The results showed strong correlation ($R=0.74$) between the sorption rate and water pH (Figure 3).

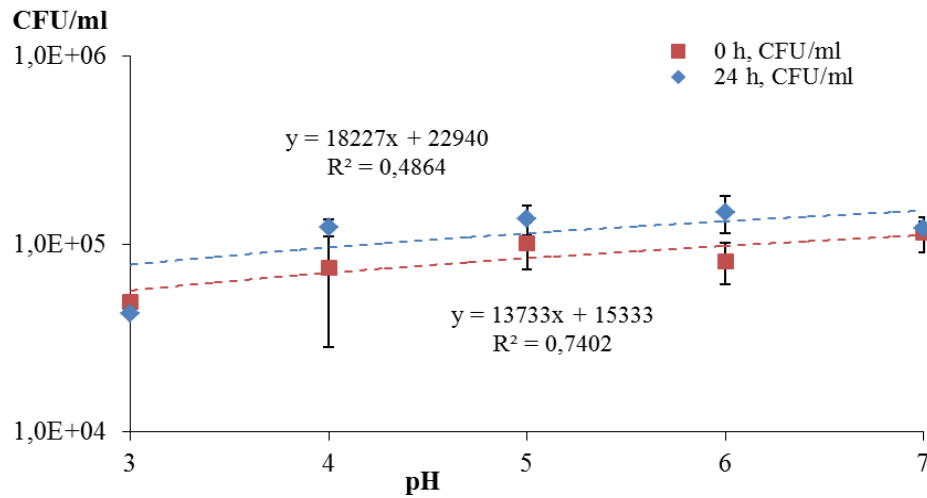


Figure 3. Effect of water pH on the adsorption of the *B. subtilis* spores

The decreasing of pH contributes to increase sorption rate of the bacillus spores. Such effect can be explained by moving away from zero charge point of the Fe oxide. Thus, decreasing pH is unwanted procedure for the decontamination of distribution system in case of *Bacillus* spore outbreak.

***B. subtilis* spore adsorption to the different sediments samples**

The experiments were performed to find adsorption rates of *B. subtilis* spores on the model (goethite) and natural drinking water distribution system sediments. The results showed that the highest spore adsorption rate (showed on figure as Log_{10} reduction) was observed for goethite and sediments obtained from the iron removal plant (Figure 4). Also water pH decrease stimulated *B. subtilis* spore adsorption to the loose deposit sample.

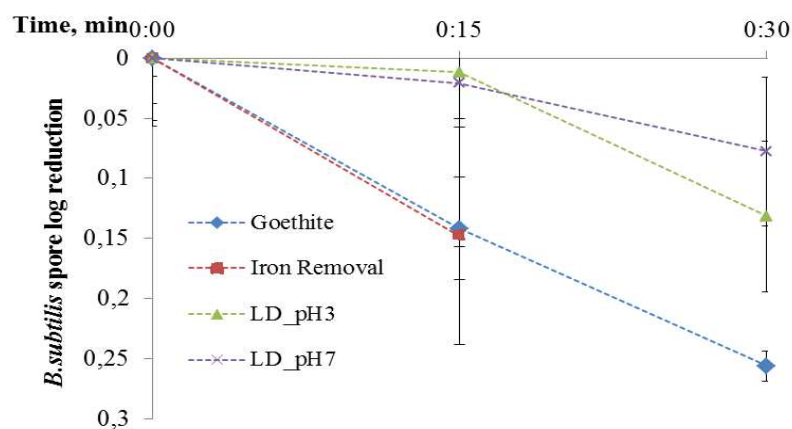


Figure 4 *B. subtilis* spore concentration decrease in water during adsorption to deposits

For gram-positive species ZCP (zero charge point) varies from 1.75 to 4.15. Fe hydroxide has ZCP at pH 8.5. Thus bacteria and solids will attract each other electrostatically [2]. As the charge produced by bacteria is insignificant in comparison with the charge produced by metal oxides, the effect of electrostatic attraction is mostly driven by deposits. Thus approaching pH near ZCP for loose deposits will potentially reduce this effect.

The distribution systems are considered as chemical and biological reactors interacting with transported water [9]. The inner surfaces of drinking water distribution system contain biofilm, loose deposits and corrosion products, which consume disinfectants [21] and protect microbes from exposure to chemical agents [3]. Disinfection agents fail to penetrate the biofilm rapidly or completely, also diffusion in a biofilm proceeds at rates approximately 20 to 80 percent of those in pure water [32].

Decontamination of model distribution system from *Bacillus* spores

The pilot loop decontamination experiments results showed that the fastest inactivation agent for *B. subtilis* spores in bulk water was free available chlorine. The results showed (Figure 5), that the fastest inactivation agent for *B. subtilis* spores in bulk water was free available chlorine (with pH adjusted to 6 or 7). NaOCl with target concentration of 200 mg/L of free chlorine inactivated 5 log₁₀ (99.999%) *B. subtilis* spores in water in 3 hours. The kinetics of inactivation of *B. subtilis* spores in water using sodium hypochlorite at pH 6 and 7 were similar.

Free available chlorine inactivated 84% of spores on PVC coupon surfaces in 3h (Cl pH 6) and 95% in 2h (Cl pH 7) (see Figure 6). No further reduction in spore concentration on the coupon surfaces was detected.

NaOH (1.2% volume concentration) decreased able to germinate *B. subtilis* spores in the water by 1Log₁₀ (90%) in 4 hours (Figure 5). HCl (0.2% volume concentration) did not result in any significant inactivation of *B. subtilis* spores and promoted *B. subtilis* spore adhesion to PVC pipe surface (Figure 6).

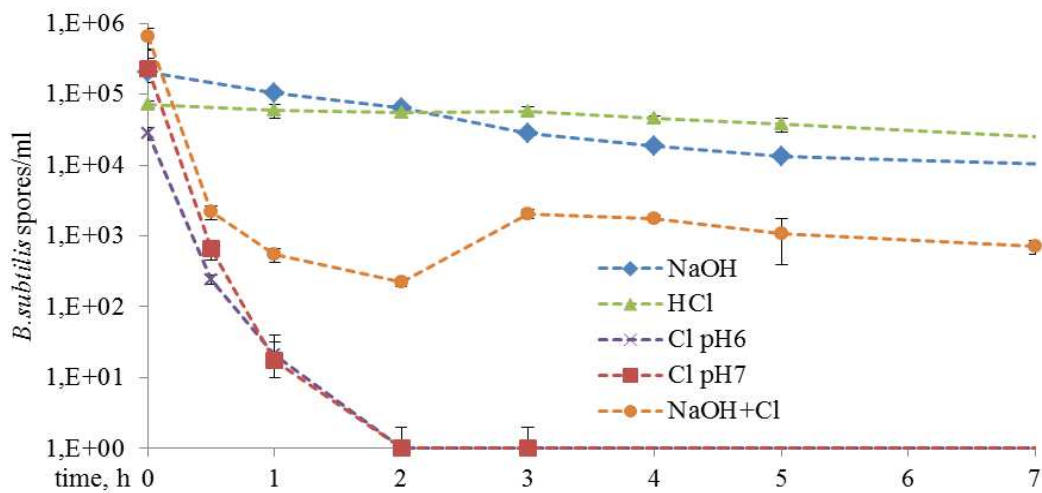


Figure 5. *B. subtilis* spore inactivation in a bulk water

Sodium hydroxide (1,5 %) in combination with sodium hypochlorite (200 mg/L free chlorine) showed similar inactivation kinetics to chlorine in first 30 min in the water (Figure 5). During next 1.5 hour the inactivation kinetics slowed down. Afterwards the amount of spores able to germinate increased from $2.2 \cdot 10^2$ to $2.1 \cdot 10^3$ per ml and stayed at this level till the end of decontamination experiment. This approach resulted in 2 $\log_{10}$ inactivation of *B. subtilis* spores in 5 hours (Figure 6) on PVC coupon surfaces.

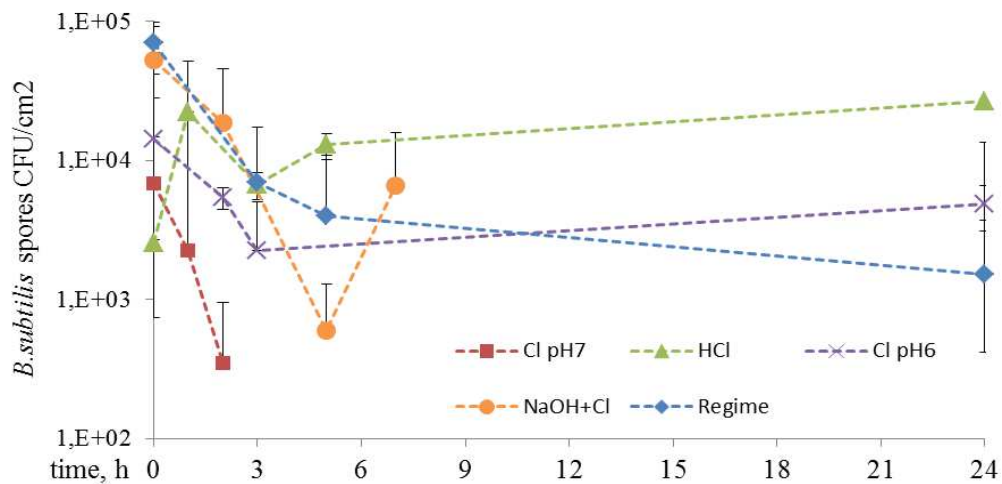


Figure 6 *B. subtilis* spore inactivation on PVC coupon surfaces

To test the ability of the elevated pH to release the adsorbed spores from the surfaces in the conditions maximally close to the real distribution network one experiment was carried out in

system with 2 weeks old distribution system biofilm. The disinfection regime involving alternation of free available chlorine and sodium hydroxide was used (Table 1).

Results clearly showed that NaOH promoted spore desorption from the pipe walls (Figure 7) and thus concentration of spores in the water increased. This approach also showed the highest efficiency in the inactivation of *B. subtilis* spores on PVC pipe surfaces (Figure 6).

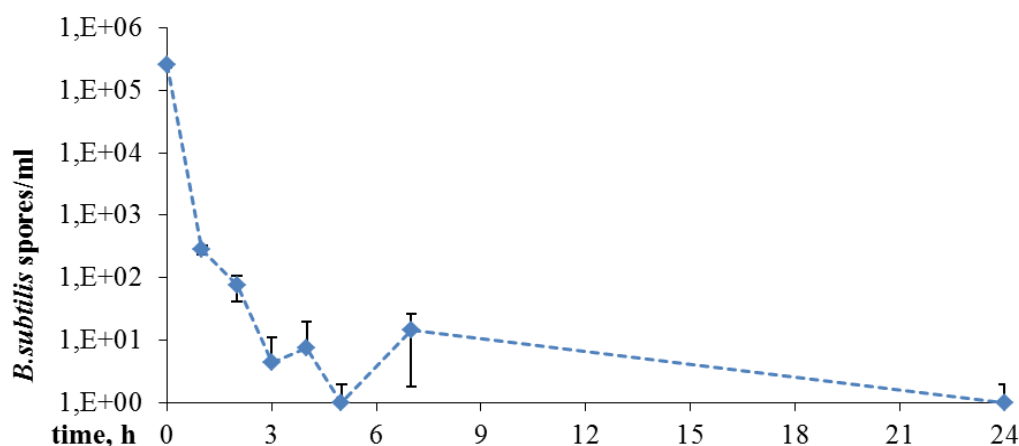


Figure 7 The effect of alternation of free available chlorine and sodium hydroxide on inactivation of *B. subtilis* spores in water

After first chlorination (3h) the amount of spores able to form colonies on the R2A agar decreased by 1 log₁₀. After second chlorination (sodium hydroxide was used in between) the amount of spores decreased by 1.66 log₁₀ or 98%. The results are slightly better than the ones obtained from the pilot studies on decontamination of water and surfaces from *Bacillus* spores by EPA [18].

Advanced oxidation for model drinking water distribution system decontamination from paraquat pesticide

To evaluate the ability of distribution system water pipes in catalysing the Fenton's reaction, some sections of the PVC from the pilot loop were replaced by used iron pipes (see Table 2). The results presented in Figure 8 show that the paraquat degradation rate, in the experiment where no iron pipes were installed (Run#1), was slower than the experiment where the 2 % iron pipes were installed (0.5 m long iron pipe), in the presence of iron salt (Run#3). This means that the presence of the iron pipe can promote a faster production of hydroxyl radicals and

thus increase the rate of paraquat degradation. It also should be pointed out that slightly higher PQ mineralization rate occurred in Run#3 in comparison to Run #1. The increase of the part of the iron pipes promotes the fastest degradation of pesticide which can be seen from the experiment (Run #4) where approx. 50 % of the PVC pipes were replaced by iron pipes (and no iron salt was used).

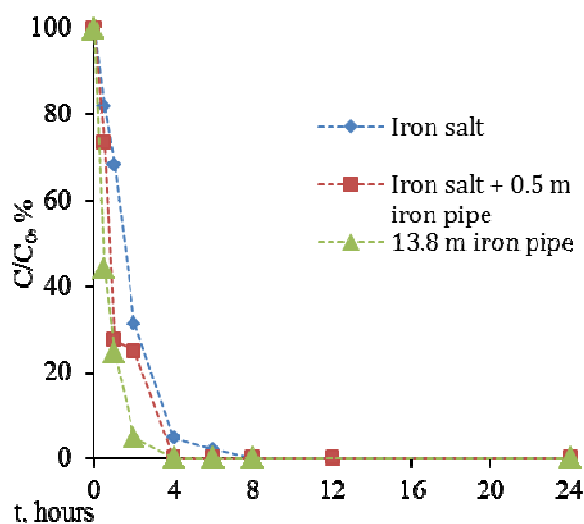


Figure 8. The effect of the iron pipes on the degradation of PQ

Two sediments samples (one obtained from the drinking water distribution system – deposit A – and another obtained from the tower of the water distribution system – deposit B) were tested for their ability to catalyse the Fenton's reaction. These deposits were analysed by XRD and their characterization can be found Table 5. Both deposits are mainly a mixture of iron oxyhydroxides; in the case of the deposit B, it has mostly goethite, magnetite and a hydrated phase of FeO; the sample named deposit A has in its composition mostly calcium carbonate and goethite.

Results showed that deposit A yielded no paraquat degradation after 24 h, while the deposit B shows oxidation performance, being able to almost completely degrade paraquat (Figure 9).

After analysing Figure 9 it can be said that the process is more effective when using the ferrous iron salt; the experiment with the deposit A yielded no paraquat degradation after 24 h, while the deposit B shows oxidation performance, being able to almost completely degrade paraquat. The significant difference in the performances between both deposits cannot be

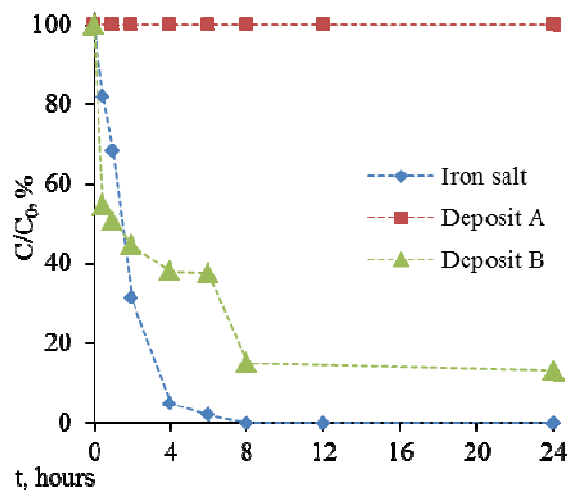


Figure 9. Effect of the loose deposits on the degradation of PQ

explained by the different doses used, but rather by their natures and composition. This indicates the possibility of using some pipe deposits as catalysts of the Fenton's process.

Table 5

Inorganic composition of the loose deposits

Compounds	Deposit A	Deposit B
	Composition (wt. %)	
Fe ₂ O ₃	73.35	81.51
SiO ₂	3.23	2.71
CaO	5.65	0.73
SO ₃	0.24	0.68
MnO	0.17	0.15
TiO ₂	0.04	0.05
P ₂ O ₅	2.15	---
Al ₂ O ₃	---	0.44
Cr ₂ O ₃	0.01	---
ZrO ₂	---	0.01
ZnO	---	0.15
CuO	---	0.05
K ₂ O	---	0.02
NiO	---	0.01
BaO	0.24	---
MgO	0.14	---
SrO	0.05	---
ZnO	0.03	---
Cl	---	0.11
Water	14.70	13.38

Advanced oxidation for inactivation of *Bacillus* spores

Copper and iron were tested as catalysts for advanced oxidation reaction. Hydrogen peroxide and ascorbic acid were tested as oxidants. Different ratios between an oxidant and catalysts were also studied.

The treatment approach which showed good results for decomposition of paraquat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $4.6 \cdot 10^{-4}$ mol + H_2O_2 $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol; Run#1 and Run#10 in Table 3) did not show the significant reduction in the concentration of viable (able to germinate) spores of *B. subtilis* (Figure 10). Probably the concentrations of active ingredients are too low to inactivate highly resistant spores (concentrations both of transit metal (Fe) ions and catalyst (H_2O_2) were the lowest among tested). It should be noted that none of the tested approaches using Fe as a catalyst resulted in a visible spore reduction (Figure 10).

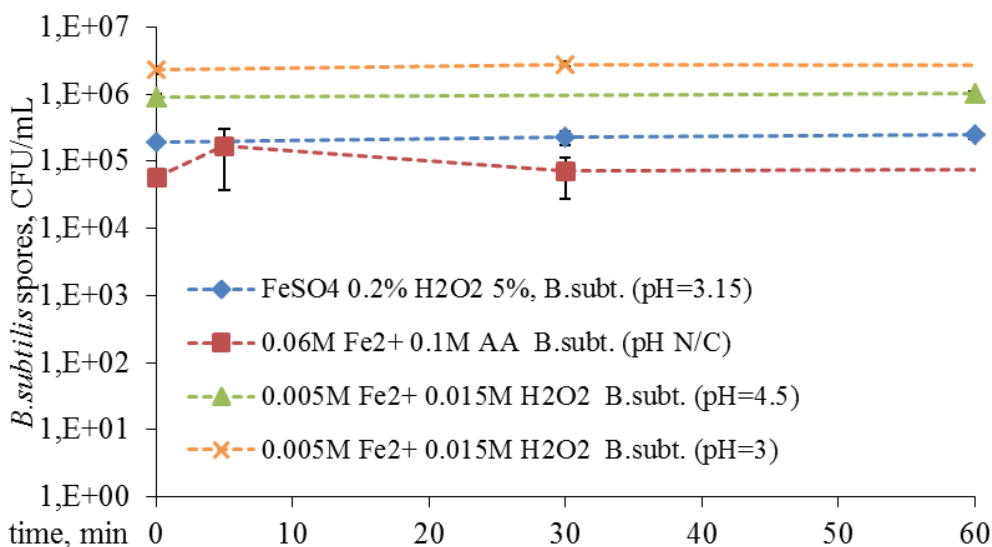


Figure 10 *B.subtilis* spore inactivation in water using Fenton reaction and Fe as catalyst

Probably amount of hydroxyl radicals formed in these reactions is not enough to damage spore coat. Copper (used as a catalyst for advanced oxidation reaction) is 5 times more active than iron [28]. Thus copper was selected as a catalyst for the next set of experiments.

The treatment approach using Cu^{2+} $3.13 \cdot 10^{-2}$ mol and H_2O_2 $1.47 \cdot 10^{-2}$ mol inactivated 5- $\log_{10}$ *E.coli* cells within 5 minutes (concentration of viable *E.coli* cells did not change in control samples – at the same conditions but without hydrogen peroxide added) but had no such effect on

B.subtilis spores (Figure 11). This phenomenon can be explained by the fact that spores are much more resistant to the environmental stress and oxidants than vegetative cells.

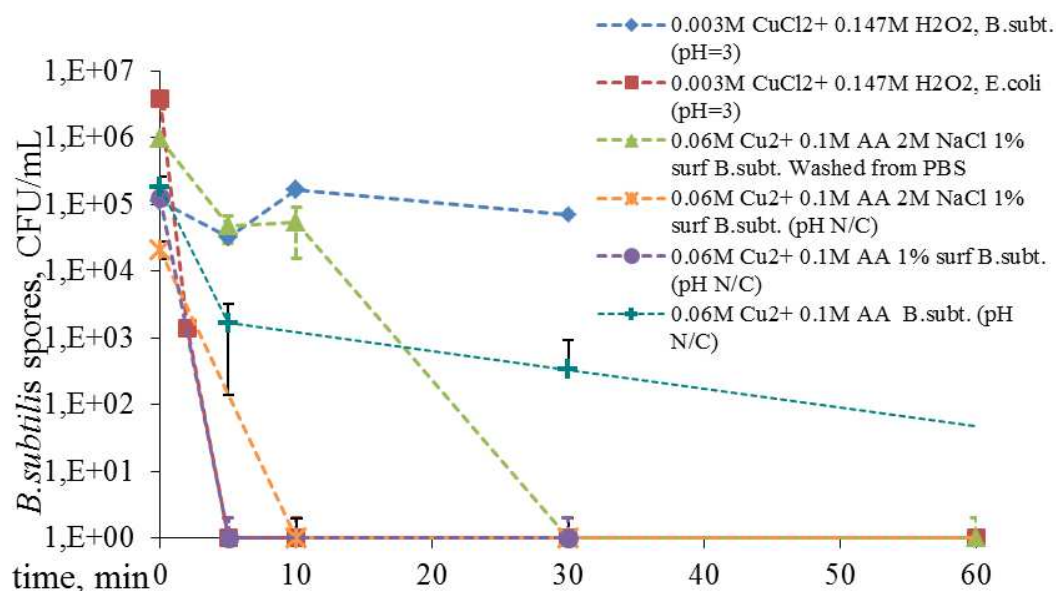


Figure 11. The inactivation of microorganisms in water using Cu as catalyst for AOP reaction

The best results in inactivation of *B.subtilis* spores were obtained using (Cu^{2+} $6.0 \cdot 10^{-2}$, AA $1.0 \cdot 10^{-1}$ with addition of 2M NaCl and 1% of surfactant) [5]. This approach resulted in $5 \log_{10}$ inactivation of *Bacillus* spores in 10 min. As mentioned in the materials and methods *Bacillus* spore suspension was prepared in PBS buffer. If spores were washed from PBS, the time necessary for the inactivation increased from 10 min to 30 min (Figure 11). Obviously, salts presented in PBS benefit Fenton reaction which is in agreement with other authors [5]. $5 \log_{10}$ *B.subtilis* spores were inactivated using just Cu and AA (without adding salt, surfactant, or pH correction) but the necessary time increased to 2 h. This result makes current treatment approach promising for using it in case of a real contamination (no pH correction is needed).

CONCLUSIONS

1. The distribution systems are complicated reactors interacting with the transported water. The quality of water influences the composition of loose deposits and vice versa. The distribution system sediments accumulate organic matter, but the concentrations of OC in the deposits correlates negatively with the water age within the network. The OC concentration in the deposits rather depends on the pipe material than the age.

2. The decrease of pH contributes to increase sorption rate of the *Bacillus* spores. Thus, decreasing pH is unwanted procedure for the decontamination of distribution system in case of *Bacillus* spore outbreak, because it will promote spore adhesion to the surfaces.

3. The fastest inactivation agent for *Bacillus* spores in bulk water was free available chlorine (with pH adjusted to 6 or 7). NaOCl with target concentration of 200 mg/L of free chlorine inactivated 5 log₁₀ *Bacillus* spores in water in 3 hours. Sodium hydroxide (1.5%) promoted spore desorption from the pipe walls. A novel approach of alternation of the killing agent (chlorine) and the biofilm release agent (NaOH) showed the best results (98%) in inactivation of *Bacillus* spores on PVC pipe surfaces.

4. The initial pH has a significant impact on the catalytic process of degradation of paraquat pesticide. At the initial pH of 5 only 30% of the pesticide degradation was reached in 24 h, while for the initial pH of 3 the degradation was complete after 8 hours of reaction. Distribution system metal pipes benefit the heterogeneous Fenton reaction and increase pesticide degradation rate. The distribution system sediments may be used as catalysts for the reaction, however a special attention must be paid to the composition of the sediments.

5. Advanced oxidation reaction involving copper as transition metal and ascorbic acid as catalyst showed the fastest inactivation rate of *Bacillus* spores (5log₁₀ in 10 min) among all the methods tested within this study; however the method is much more expensive than the conventional treatments

The results obtained in this thesis showed that water can be easily decontaminated after the deliberate pollution with the *Bacillus* spores; but the WDN pipe surfaces need additional treatment. However, distribution system pipes can not only interfere with the decontamination procedures, but also work as catalysts for advanced oxidation process (AOP) and benefit the

reaction for decontamination of water from Paraquat pesticide. The methods developed in this thesis can be used in case of deliberate contamination of water distribution systems with *Bacillus* spores and Paraquat pesticide.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS / LIST OF PUBLICATIONS

Publikācijas zinātniskos žurnālos:

1. Oliveira, C., Gruškeviča, K., Juhna, T., Tihomirova, K., Alves, A., Madeira, L. Removal of paraquat pesticide with Fenton reaction in a pilot scale water system. *Drinking Water Engineering and Science*, 2014, 7, pp.11-21. Available from: doi:10.5194/dwes-7-11-2014
2. Gruskevica, K., Tihomirova, K., Rubulis, J., Juhna, T. Effect of raw water source and pipe materials on organic matter in sediments from drinking water distribution networks. *Submitted to Urban Water Journal. Manuscript ID is NURW-2015-0117.*

Publikācijas konferenču krājumos:

1. Gruškeviča, K., Tihomirova, K., Juhna, T. Comparison of Methods for Isolation of Natural Organic Matter (NOM) from Loose Deposits of Drinking Water Distribution Systems. In: *Integrated Water Resources Management Karlsruhe 2010*, Germany, Karlsruhe, 24-25 November, 2010. Karlsruhe: KIT, 2010, pp.249-255. ISBN 9783866445451.
2. Gruškeviča K., Juhna T. Rapid Enumeration of Bacteria in Loose Deposits from Drinking Water Supply Networks // *Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation : Collection of Papers*, Russia, Moscow, 2.-4. June, 2010, pp 1-6.
3. Gruškeviča, K., Tihomirova, K., Rubulis, J., Juhna, T. Organic Matter Isolation from Loose Deposits in Drinking Water Distribution System. In: *The Conference Proceedings 1st IWA East European Regional Young Water Professionals Conference*, Belarus, Minsk, 21-22 May, 2009. Минск: Белорусский национальный технический университет, 2009, pp.278-284.
4. Rubulis, J., Verberk, J., Vreeburg, J., Gruškeviča, K., Juhna, T. Chemical and Microbial Composition of Loose Deposits in Drinking Water Distribution Systems. In: *Environmental Engineering : The 7th International Conference: Selected Papers. Vol.2 : Water Engineering. Energy for Buildings*, Lithuania, Vilņa, 22-23 May, 2008. Vilnius: Technika, 2008, pp.695-702. ISBN 9789955282648.

LITERATŪRAS SARAKSTS / REFERENCES

1. Akkanen, J., Lyytikäinen, M., Tuikka, A., Kukkonen, J. V. K. Dissolved organic matter in pore water of freshwater sediments: Effects of separation procedure on quantity, quality and functionality. (2005) *Chemosphere* 60, 1608–1615.
2. Bolan, N. S., Naidu, R., Syers, J. K., Tillman, R. W. Surface charge and solute interactions in soils. (1999) *Adv. Agron.* 67, 87–140.
3. Carrière, A., Gauthier, V., Desjardins, R. & Barbeau, B. Evaluation of loose deposits in distribution systems through unidirectional flushing. (2005) *J. / Am. Water Work. Assoc.* 97, 82–92.
4. Claessens, J. Phd thesis: *Surface chemistry and acid-base activity of Shewanella putrefaciens: Cell wall charging and metal binding to bacterial cell walls* (2006) 1–12. Utrecht University. Netherlands.
5. Cross, J. B. *et al.* Killing of Bacillus Spores by Aqueous Dissolved Oxygen , Ascorbic Acid , and Copper Ions. (2003) *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2245–2252.
6. DeRosa, S. *Loose deposits in water mains. Final report to the department of the environment.* (1993). Swindon. United Kingdom. 1-161.
7. Doan, C.H., Davidson, P. M. Growth of Bacillus cereus on Oil-blanched Potato Strips for ‘Home-style’ French Fries. (1999) *J. Food Sci.* 64, 909–912.
8. Fass, S. and Block, J.C. (Eds.) *State of art report about decontamination of deliberately contaminated drinking water networks with CBRN agents and disposal of decontaminated waste.* (2011). Available from: <http://www.secureau.eu/index.php?id=44> visited 06.02.2015.
9. Gauthier, V., Gerard, B., Portal, J.M., Block, J.C., Gatel, D. Organic matter as loose deposits in a drinking water distribution system. (1999) *Water Res.* 33, 1014–1026.
10. Gauthier, V., Barbeau, B., Milette, R., Block, J.-C. Prevost, M. Suspended particles in the drinking water of two distribution systems. (2001) *Water Sci. Technol. Water Supply* 1, 237–245.
11. Gleick, P. H. Water and terrorism. (2006) *Water Policy* 8, 481–503.
12. Gleick, P. H. (ed. *Water Conflict Chronology List.* (2015) Available from: <http://www2.worldwater.org/conflict/list/> visited 08.01.2015
13. Grayman, W. Contamination of water distribution systems. In *Pros. 45th Session of the International Seminars on Planetary Emergencies.* 20-23 august 2012. Erice, Italy.
14. Gruskevica, K., Tihomirova K., Juhna, T. Comparison of methods for isolation of natural organic matter (NOM) from loose deposits of drinking water distribution systems. (2010) *Integrated Water Resources Management.* – Karlsruhe: KIT Scientific Publishing 249–255.
15. Hamouda, T., Shih, a. Y. & Baker, J. R. A rapid staining technique for the detection of the initiation of germination of bacterial spores. (2002) *Lett. Appl. Microbiol.* 34, 86–90.

16. Heim, T. H. & Dietrich, A. M. Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. (2007) *Water Res.* 41, 757–764.
17. Kamel, F. Paths from Pesticides to Parkinson's. (2013) *Science.* 341, 722–723.
18. Krishan, R. and Piao, H. *Pilot-scale tests and systems evaluation for the containment, treatment, and decontamination of selected materials from T&E building pipe loop equipment.* (2008) Cincinnati. Ohio.USA.
19. Kroll, D. The terrorist threat to water and technology's role in safeguarding supplies. in Pros. *45th Session of the International Seminars on Planetary Emergencies.* 20-23 august 2012. Erice, Italy
20. LeChevallier, M. W., Babcock, T. M. & Lee, R. G. Examination and characterization of distribution system biofilms. (1987) *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 2714–24.
21. LeChevallier, M. W. Coliform regrowth in drinking water: a review. (1990) *J. Am. Work. Assoc.* 82, 74–86.
22. Morrow, J., Almeida, J., Fitzgerald, L. & Cole, K. Association and decontamination of *Bacillus* spores in a simulated drinking water system. (2008) *Water Res.* 42, 5011–5021.
23. Neyens, E. & Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. (2003) *J. Hazard. Mater.* 98, 33–50.
24. Public Citizen. Water Unsecured: Public Drinking Water Is Vulnerable to Terrorist Attack. 101–113 (2005) at <https://www.citizen.org/documents/Water.pdf> visited 01.03.2015.
25. Raber, E. and Burklund, A. Decontamination options for *Bacillus anthracis*-contaminated drinking water determined from spore surrogate studies. (2010) *Appl. Environ. Microbiol.* 76, 6631–8.
26. Rice, E. W., Adcock, N. J., Sivaganesan, M. & Rose, L. J. and *Bacillus thuringiensis* subsp . *israelensis* by Chlorination. (2005) *Appl. environmenatal Microbiol.* 71, 5587–5589.
27. Rose, L. J. *et al.* Chlorine Inactivation of Bacterial Bioterrorism Agents. (2005) *Appl. environmenatal Microbiol.* 71, 566–568.
28. Sagripanti, J. L. Metal-based formulations with high microbicidal activity. (1992) *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 3157–62.
29. Sagripanti, J. L. & Bonifacino, a. Comparative sporicidal effects of liquid chemical agents. (1996) *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 545–51.
30. Santos, M. S. F., Alves, a. & Madeira, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. (2011) *Chem. Eng. J.* 175, 279–290.
31. Shapiro, M. P., Setlow, B. & Setlow, P. Killing of *Bacillus subtilis* Spores by a Modified Fenton Reagent Containing CuCl₂ and Ascorbic Acid. (2004) *Appl. environmenatal Microbiol.* 70, 2535–2539.

32. Stewart, P. S. A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms. (1998) *Biotechnol. Bioeng.* 59, 261–72.
33. Szabo, J. G., Rice, E. W. & Bishop, P. L. Persistence and decontamination of *Bacillus atrophaeus* subsp. *globigii* spores on corroded iron in a model drinking water system. (2007) *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 2451–7.
34. Verberk, J., Hamilton, L., O'Halloran, K., van der Horst, W. & Vreeburg, J. Analysis of particle numbers, size and composition in drinking water transportation pipelines: results of online measurements. (2006) *Water Sci. Technol. Water Supply* 6, 35–43.
35. Zacheus, O. M., Lehtola, M. J., Korhonen, L. K. & Martikainen, P. J. Soft deposits, the key site for microbial growth in drinking water distribution networks. (2001) *Water Res.* 35, 1757–1765.