

**Agnieszka WŁODYKA-BERGIER, Tomasz BERGIER,  
Monika ŁĄGIEWKA**

*Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska,  
Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska,  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*

## **WPŁYW WIELKOŚCI CZĄSTEK MATERII ORGANICZNEJ NA POTENCJAŁ TWORZENIA SIĘ LOTNYCH ORGANICZNYCH PRODUKTÓW CHLOROWANIA WODY**

### **THE INFLUENCE OF PARTICLE-SIZE OF NATURAL ORGANIC MATTER ON THE VOLATILE ORGANIC DISINFECTION BY-PRODUCTS FORMATION**

*The paper presents the results of experiments on the influence of particle-size of natural organic matter on the volatile organic disinfection by-products formation – representatives of following groups: trihalomethanes, haloacetonitriles, haloketones, chloral hydrate and chloropicrin. The experiments were conducted on water samples taken from rivers in Krakow area. Organic matter from each sample was fractionated with membrane into fractions of following sizes:  $< 0,1 \mu\text{m}$ ;  $0,1-0,22 \mu\text{m}$ ;  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  and  $>0,45 \mu\text{m}$ . Samples obtained as the fractionation result were chlorinated with sodium hypochlorite. Its dose was adjusted to obtain a residual free chlorine concentration between 3 and  $5 \text{ mg/dm}^3$  after 24 h. After this time, the water chlorination by-products were analyzed with a gas chromatography. The results' analysis has defined the fractions, which have the highest potential to form the particular groups of volatile organic water chlorination by-products.*

## **1. Wprowadzenie**

Aplikacja dezynfektantów chemicznych (w tym chloru) podczas procesu dezynfekcji wody pitnej jest niezbędna, ze względu na konieczność wyeliminowania zagrożeń związanych z obecnością i możliwością rozwoju mikroorganizmów w systemach dystrybucji wody. Stosowanie związków chemicznych nieodłącznie jest związane z ich reaktywnością z innymi związkami wody i powstawaniem halogenowych produktów ubocznych dezynfekcji (PUD). Wśród produktów ubocznych chlorowania najczęściej wymienia się trihalometany (THM), kwasy halogenoocetowe (HAA – z ang. *haloacetic acids*), haloacetonitryle (HAN), halogenoketony (HK), halogenoaldehydy i haloge-

nonitrometany [34], [40]. Ze względu na fizyczne właściwości wielu autorów [28], [1], [18], [29], wśród całej gamy halogenowych związków organicznych wyróżnia grupę lotnych produktów ubocznych, wśród których najczęściej wymienia się: THM – trichlorometan (TCM), bromodichlorometan (BDCM), dibromochlorometan (DBCM), tribromometan (TBM); HAN – trichloroacetonitryl (TCAN), dichloroacetonitryl (DCAN), bromochloroacetonitryl (BCAN), dibromoacetonitryl (DBAN); HK – 1,1-dichloropropanon (1,1-DCP), 1,1,1-trichloropropanon (1,1,1-TCP); wodzian chloralu (CH – z ang. *chloral hydrate*) czyli trichloroacetaldehyd oraz trichloronitrometany zwany chloropikryną (CP). Na działanie PUD człowiek może być narażony nie tylko poprzez spożycie dezynfekowanej wody, ale także poprzez inhalację i kontakt przez skórę podczas powszechnych czynności domowych takich jak kąpiel, mycie czy gotowanie. Inhalacja i kontakt przez skórę podczas kąpieli przyczyniają się w 30-50% do ogólnego narażenia na wywołanie nowotworów [7]. Ze względu na właściwości fizyczne lotne produkty uboczne dezynfekcji szczególnie chętnie przechodzą w stan lotny i narażenie na ich inhalację jest szczególnie duże, zwłaszcza podczas gorących kąpieli, gdy woda podgrzewana jest od 35 do 45°C. Niektóre spośród lotnych PUD mogą być toksyczne dla człowieka, powodować raka, a także inne chroniczne i subchroniczne schorzenia. THM oddziałują mutagenie i kancerogenie na ludzi i zwierzęta, mogą powodować ryzyko wystąpienia raka pęcherza i wady układu rozrodczego [11], [41]. W badaniach przeprowadzonych na myszach TCAN, DCAN, BCAN, DBAN, 1,1-DCP i 1,1,1-TCP okazały się rakotwórcze i mutagenne, a w przypadku DCAN udowodniono działanie mutagenne w testach na bakteriach [29], [43], [46]. Najważniejszym ostrym toksycznym działaniem CH u ludzi są zaburzenia rytmu serca, natomiast w doświadczeniach na zwierzętach podawanie wodzianu chloralu samcom szczurów powodowało martwicę wątroby [43]. Badania wykazały, że halogenonitrometany są jedną z najbardziej cytotoksycznych i genotoksycznych grup produktów ubocznych [13]. Ze względu na szybką umieralność zwierząt doświadczalnych nie jest możliwe określenie rakotwórczości CP [31], [43], jednak wiadomo jest, że opary CP działają silnie drażniąco na błony śluzowe oczu i dróg oddechowych [44].

To, ile produktów ubocznych chlorowania będzie dostarczone z wodą do konsumenta zależy od wielu czynników – zawartości bromków, dawki chloru, warunków jakie panują w sieci (temperatura, odczyn), długości sieci dystrybucji wody, co koreluje z czasem kontaktu materii organicznej, a także z od ilości i jakości naturalnej materii organicznej (NMO) [33], [27], [9], [8].

Naturalna materia organiczna (NMO) znajdująca się w wodzie jest złożoną heterogeniczną mieszaniną związków alifatycznych i aromatycznych, hydrofilowych i hydrofobowych, kwasowych, zasadowych i obojętnych, o różnych masach cząsteczkowych i grupach funkcyjnych [21], [21], [50], [2]. Ze względu na złożoność budowy i form NMO, w celu jej scharakteryzowania, zamiast oznaczać poszczególne związki lub grupy związków wchodzące w jej skład (co właściwie jest technicznie niemożliwe), zaczęto się posługiwać parametrami, które z lepszą lub gorszą dokładnością charakteryzują jej jakość. Biorąc pod uwagę charakterystykę NMO pod kątem jej powinowactwa do formowania się PUD, SUVA (absorbancja w UV odniesiona do jednostki masy rozpuszczonego węgla organicznego – z ang. *specific UV absorbance*) jest najczęściej używanym parametrem przybliżającym naturę chemiczną NMO [32]. Próbkę wody zawierające w swoim składzie hydrofobowe, aromatyczne i wielkocząsteczkowe frakcje materii organicznej (takie jak kwasy humusowe i fulwowe) mają większą absorbancję w nadfioletecie (UV<sub>254</sub>) i większy parametr SUVA, natomiast hydrofilowe frakcje NMO – mniejszą UV<sub>254</sub> i mniejszy parametr SUVA [1], [12], [16]. Inną metodą scharakteryzowania

materii organicznej jest jej frakcjonowanie na złożach jonitowych. Metoda ta została zaproponowana przez Leenheer'a [20], a później stosowana i modyfikowana przez wielu autorów [17], [24],[23], [25], [30], [38]. W metodzie tej rozpuszczona NMO (wielkość cząstek  $<0,45 \mu\text{m}$ ) rozdzielana jest na złożach jonowymiennych na sześć frakcji: hydrofobowe kwasy, hydrofobowe zasady, hydrofobowe związki obojętne, hydrofilowe kwasy, hydrofilowe zasady i hydrofilowe organiczne związki obojętne. Innym sposobem przybliżenia jakości NMO jest oznaczenie frakcji węgla organicznego (ogólny, rozpuszczony, biodegradowalny, przyswajalny węgiel organiczny) [26], oznaczanie poszczególnych związków czy grup związków [45], [15], [10] lub wielkości cząstek związków organicznych znajdujących się w wodzie [42], [14], [37], [50].

Masy cząsteczkowe związków tworzących NMO obejmują szeroki zakres od mniej niż 1 kDa do ponad 500 kDa [37]. Różna masa cząsteczkowa cząstek NMO, a co za tym idzie wielkość organicznych cząsteczek może mieć wpływ na potencjał tworzenia się PUD [2]. Od dawna udowodnione jest, że woda zawierające w swoim składzie hydrofobowe, aromatyczne i wielocząsteczkowe frakcje materii organicznej (takie jak kwasy humusowe) ma duże powinowactwo do tworzenia się PUD [36]. Shin i in. [35] przeprowadzając chemiczną i spektroskopową charakterystykę kwasów humusowych podzielonych na frakcje o różnej masie cząsteczkowej wykazali, że frakcje o wielkości cząstek  $>100 \text{ kDa}$  tworzą związki organiczne bardziej alifatyczne w swojej naturze, natomiast frakcja związków o wielkości cząstek  $<10 \text{ kDa}$  to związki o naturze bardziej aromatycznej z większą ilością grup karboksylowych. Singer [36] zaś dowiódł, że powstawanie halogenowanych PUD podczas chlorowania wody jest wprost proporcjonalne do ilości węgla aromatycznego NMO. Jednak „nie-humusowa”, hydrofilowa NMO o małej masie cząsteczkowej, również może być prekursorem powstawania PUD [22]. Chang i in. [4] udowodnili, że obecność małowcząsteczkowych organicznych, związków takich jak rezorcyna, floroglucyna i kwas p-hydroksybenzoesowy może znacznie zwiększać potencjał tworzenia THM.

Większość badań, które dotyczą wpływu wielkości cząstek na potencjał tworzenia się PUD prowadzone są przy wykorzystaniu procesu utrafiltracji i nanofiltracji [48], [22]. W procesach tych na membranach następuje rozdział cząstek na przedziały ich wielkości od 0,5 kDa do najwyżej 500 kDa [42], [3], [47], [19], [49], co odpowiada wielkościom cząstek od około 0,001  $\mu\text{m}$  do 0,05-0,07  $\mu\text{m}$  [14]. Badania te potwierdzają udział w tworzeniu się PUD cząstek o małej masie cząsteczkowej, a co za tym idzie małych rozmiarach. Badania prowadzone przez Chang'a i in [3] na wodzie wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych, w których próbki wody zostały rozdzielone na membranach ultrafiltracyjnych na frakcje o masach cząsteczkowych:  $<1 \text{ kDa}$ ; 1-5 kDa; 5-10 kDa; 10-30 kDa oraz  $>30 \text{ kDa}$ , wykazały, że dla wszystkich badanych prób największy potencjał formowania się THM i HAA wykazywały cząstki materii organicznej o masie cząsteczkowej  $<10 \text{ kDa}$ , a dla niektórych próbek wody  $<1 \text{ kDa}$ . Badania Zhang'a i in [47] również potwierdziły wysoki potencjał tworzenia się THM przez związki o małych masach cząsteczkowych 1-3 kDa, najmniejszy zaś dla frakcji  $>30 \text{ kDa}$ . W badaniach tych analizowane były frakcje o masie cząsteczkowej:  $<1 \text{ kDa}$ ; 1-3 kDa; 3-10 kDa; 10-30 kDa i  $>30 \text{ kDa}$ . Podobne wyniki w swoich badaniach prezentuje Kitis i in. [19], w których zastosowano wodę pochodzącą ze stacji uzdatniania wody w Północnej Karolinie oraz ze zbiornika wodnego Tomhannock. Próbki wody rozdzielono na frakcje na sześciu membranach o cut-off 100 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa. Najwięcej THM i HAA powstało w obrębie frakcji o masie cząsteczkowej  $<3 \text{ kDa}$ . Inni badacze [49] poddali analizie wodę pochodzącą z czterech różnych etapów uzdatniania wody w Wodociągu Guangzhou w Chinach, którą rozfrakcjonowano przy zastosowaniu

ultrafiltracji membranowej na frakcje o następującej masie cząsteczkowej: <0,5 kDa; 0,5-1 kDa; 1-3 kDa; 3-10 kDa; 10-30 kDa; 30-100 kDa; 100-500 kDa i >500 kDa. Stwierdzono, iż frakcje o masie cząsteczkowej 0,5-1 kDa, we wszystkich czterech etapach uzdatniania wody były głównymi prekursorami tworzenia THM.

Biorąc pod uwagę, że rozpuszczona NOM to cząstki o średnicy <0,45  $\mu\text{m}$ , właściwie nie jest podejmowany temat potencjału tworzenia się PUD w zakresie wielkości cząstek od 0,05-0,07  $\mu\text{m}$  do 0,45  $\mu\text{m}$  NOM. W rozważaniach nad identyfikacją prekursorów tworzenia się PUD pomijane są również związki o średnicach >0,45  $\mu\text{m}$ . Badania nad potencjałem tworzenia się PUD (THM) w szerszym zakresie wielkości cząstek poruszane są w jednostkowych publikacjach. Chow i in. [5], [6] w badaniach prowadzonych na wyciągach wodnych z gleb zastosowali podział na NMO na sączkach membranowych na frakcje o wielkości cząstek: <0,025  $\mu\text{m}$ ; 0,025-0,1  $\mu\text{m}$ ; 0,1-0,45  $\mu\text{m}$  oraz 0,45-1,2  $\mu\text{m}$  i wykazali, że w tworzeniu się THM bierze udział materia organiczna o wielkości cząstek wszystkich rozpatrywanych frakcji. W literaturze brak natomiast rozważań na temat wpływu wielkości cząstek na potencjał tworzenia się innych niż THM lotnych PUD.

Celem badań, których wyniki przedstawiono w poniższych rozdziałach, było zdefiniowanie prekursorów (w sensie wielkości cząstek materii organicznej) tworzenia się związków z grupy trihalometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu i chloropikryny. Badania prowadzono na wodzie rzecznej pobranej w okolicach miasta Krakowa. W przedstawionych badaniach NMO rozdzielono na sączkach membranowych o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ ; 0,22  $\mu\text{m}$  i 0,1  $\mu\text{m}$ . Określono powinowactwo frakcji <0,1  $\mu\text{m}$ ; 0,1-0,22  $\mu\text{m}$ ; 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  i >0,45  $\mu\text{m}$  NMO do tworzenia się PUD.

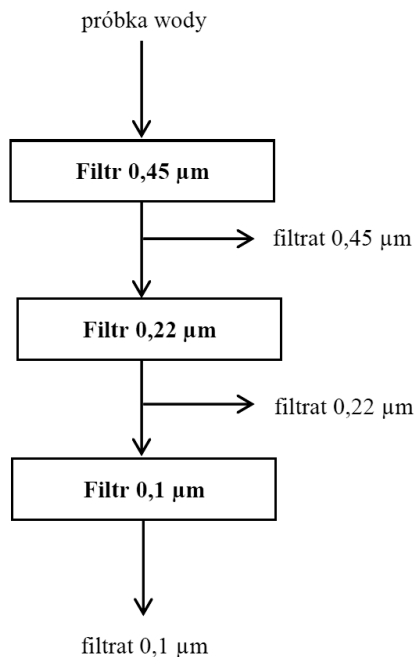
## 2. Materiały i metody

### 2.1. Próbkki wody

Badania przeprowadzono na próbkach wody rzecznej pobranej w okolicach miasta Krakowa z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa. Przed przystąpieniem do procedury frakcjonowania próbki wody przechowywano w temperaturze 4°C nie dłużej niż 48 h.

### 2.2. Procedura frakcjonowania

Próbki wody frakcjonowano na nitrocelulozowych filtrach membranowych firmy Millipore o średnicy porów: 0,1  $\mu\text{m}$ ; 0,22  $\mu\text{m}$  i 0,45  $\mu\text{m}$ . Schemat postępowania z próbka wody podczas procedury frakcjonowania przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Procedura frakcjonowania wody

Fig. 1. Water fractionation procedure

Z każdej próbki wody rzecznej otrzymano 4 frakcje: wodę surową (przed filtracją), wodę z cząstkami organicznymi o średnicy  $<0,45 \mu\text{m}$  (filtrat  $0,45 \mu\text{m}$ ); wodę z cząstkami  $<0,22 \mu\text{m}$  (filtrat  $0,22 \mu\text{m}$ ); wodę ze związkami organicznymi o wielkości  $<0,1 \mu\text{m}$  (filtrat  $0,1 \mu\text{m}$ ). W celu określenia udziału związków organicznych o określonej wielkości cząstek w próbce wody zmierzono stężenie węgla organicznego próbki przed frakcjonowaniem oraz w filtratach. Następnie każdą z tych próbek wody chlorowano i oznaczano stężenie produktów ubocznych. Z różnicy wartości stężenia węgla organicznego w kolejnych przefiltrowanych próbkach, wyznaczono procentowy udział frakcji:  $<0,1 \mu\text{m}$ ;  $0,1-0,22 \mu\text{m}$ ;  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$  w wodzie z analizowanych rzek. Bazując na stężeniach PUD w filtratach i próbki wody przed rozdzieleniem na filtrach membranowych, analogicznie określono stężenia PUD wygenerowane przez związki organiczne o średnicach cząstek:  $<0,1 \mu\text{m}$ ;  $0,1-0,22 \mu\text{m}$ ;  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$ .

### 2.3. Potencjał tworzenia się produktów ubocznych dezynfekcji

W celu zbadania potencjału tworzenia się (PT) poszczególnych PUD zastosowano 24 h test chlorowania. Próbkę wody były chlorowane przy użyciu podchlorynu sodu, taką dawką żeby uzyskać 3-5 mg/dm<sup>3</sup> pozostałego chloru wolnego po 24 h. Wszystkie próbki były doprowadzane do pH 7 przy pomocy kwasu siarkowego i zasady sodowej oraz buforu fosforanowego. Chlorowane próbki były inkubowane w temperaturze 25±2°C w butelkach z ciemnego szkła z uszczelką pokrytą PTFE. Po 24 h próbki dechlorowano i analizowano powstałe lotne PUD.

### 2.4. Metody analityczne

Lotne związki (THM, HAN, HK, CH i CP) oznaczano przy pomocy chromatografu gazowego Trace Ultra DSQII GC-MS firmy Thermo Scientific. Jako gaz nośny używany był hel. Rozdziału związków dokonywano na kolumnie kapilarnej Rxi<sup>TM</sup>-5ms firmy Restek (grubość filmu 0,5 µm; długość kolumny 30 m; średnica wewnętrzna kolumny 0,25 mm). Analizowane lotne PUD ekstrahowano z próbki wody przy pomocy MTBE (eter metylowo-tert-butylowy) i analizowano na GS-MS. Zastosowano następujący program temperaturowy – 35°C (9,5 min) do 200°C (0 min), narost temperatury 40°C/min. Limity oznaczalności poszczególnych związków to 0,01 µg/dm<sup>3</sup>.

Stężenie chloru wolnego wyznaczano metodą kolorymetryczną z DPD (N,N-dietylofenylendiamina) zgodnie z PN-ISO 7393-2. Zawartość chloru wolnego mierzono na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,03 mg/dm<sup>3</sup>.

Węgiel organiczny (C-org) oznaczano zgodnie z PN-EN 1484. Do utleniania materii organicznej w fazie ciekłej stosowano nadsiarcezan sodu (100°C, 2h). CO<sub>2</sub>, który powstał w wyniku utleniania materii organicznej, oznaczano na Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,3 mg/dm<sup>3</sup>.

Stężenie azotu organicznego (N-org) wyliczano jako różnicę azotu ogólnego i azotu nieorganicznego (NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N). Związki azotu były oznaczane fotometrycznie w kuwetach 5 cm przy użyciu testów firmy Nanocolor na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS (Cecil Instruments). Limity oznaczalności związków azotu wynosiły: azot ogólny – 0.1 mg/dm<sup>3</sup>; NH<sub>4</sub>-N – 0.01 mg/dm<sup>3</sup>; NO<sub>2</sub>-N – 0.002 mg/dm<sup>3</sup>; NO<sub>3</sub>-N – 0.02 mg/dm<sup>3</sup>.

Stężenie bromków oznaczano metodą spektrofotometryczną z chloraminą T jako czynnikiem utleniającym oraz czerwienią fenolową jako wskaźnikiem. Zawartość bromków mierzono na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,1 mg/dm<sup>3</sup>.

Odczyn i przewodność elektryczną właściwą (PEW) oznaczano metodami elektrometrycznymi zgodnie z odpowiednimi normami PN-EN ISO 10523:2012 i PN-EN 27888:1999.

Twardość ogólną oznaczaną jako sumę wapnia i magnezu oznaczono zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999 metodą miareczkową z EDTA.

Zasadowość ogólną oznaczono metodą miareczkową zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004.

Chlorki oznaczono metodą Mohra (PN-ISO 9297:1994) metodą miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Woda surowa

Przed przystąpieniem do procedury frakcjonowania materii organicznej na sączkach membranowych w wodzie surowej każdej próbki wody rzecznej oznaczono szereg wskaźników jej jakości. Wyniki analizy wody surowej przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Jakość wody surowej

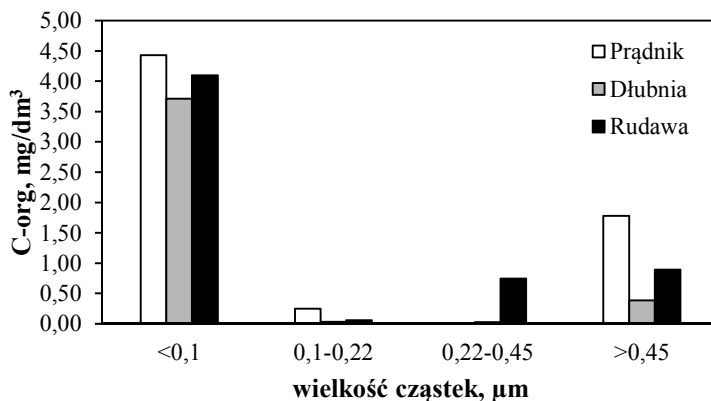
Tab. 1. Raw water quality

Wskaźnik	Stężenie w poszczególnych próbkach wody rzecznej		
	Prądnik	Dłubnia	Rudawa
pH	8,14	7,97	7,87
PEW, mS/cm	0,573	0,516	0,529
Twardość og., mval/dm <sup>3</sup>	5,08	5,44	5,68
Zasadowość og., mval/dm <sup>3</sup>	4,4	5,0	4,9
Cl <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	191,7	71	113,6
Br <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	1,3	1,6	1,0
UV <sub>254</sub> , cm <sup>-1</sup>	0,065	0,033	0,072
C-org, mg/dm <sup>3</sup>	6,47	4,16	5,80
N-org, mg/dm <sup>3</sup>	0,12	0,10	0,07

Próbki wody z rzeki Prądnik i Rudawa charakteryzowały się zbliżonymi wartościami węgla organicznego (odpowiednio 6,47 mg/dm<sup>3</sup> i 5,80 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast woda z rzeki Dłubni miała stosunkowo mniejszą zawartość C-org (4,16 mg/dm<sup>3</sup>). Wszystkie próbki charakteryzowały się dość niskimi wartościami azotu organicznego. Wartości N-org dla próbek wody z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa wynosiły odpowiednio 0,12 mg/dm<sup>3</sup>; 0,10 mg/dm<sup>3</sup> i 0,07 mg/dm<sup>3</sup>). W celu określenia jakości materii organicznej, w próbce wody oprócz węgla organicznego oraz azotu organicznego oznaczono absorbancję właściwą w nadfiolecie SUVA<sub>254</sub> (*specific UV<sub>254</sub> absorbance* – absorbancja w UV odniesiona do jednostki masy rozpuszczonego węgla organicznego). Próbki wody zawierające w swoim składzie hydrofobowe, aromatyczne i wysokomolekularne frakcje materii organicznej (takie jak kwasy humusowe i fulwowe) mają większą absorbancję w nadfiolecie (UV<sub>254</sub>) i większy parametr SUVA, natomiast hydrofilowe frakcje NMO charakteryzują się mniejszym parametrem SUVA. Rozpatrywane próbki wody surowej charakteryzowały się dość zbliżonymi parametrami SUVA, jednak najmniejszą wartość miał ten parametr dla próbki rzeki Dłubni (0,008 cm<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>/mg), dla próbek wody z rzeki Prądnik i Rudawa parametr ten był podobny i wynosił odpowiednio 0,010 cm<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>/mg i 0,012 cm<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>/mg. Jak można zaobserwować w tabeli 1 próbka wody z rzeki Dłubni

miała największe stężenie bromków ( $1,6 \text{ mg/dm}^3$ ), następnie woda z rzeki Prądnik ( $1,3 \text{ mg/dm}^3$ ), w próbce z rzeki Rudawa stężenie bromków było najniższe i wynosiło  $1,0 \text{ mg/dm}^3$ . Pod względem innych parametrów charakteryzujących jakość wody (pH, PEW, twardość ogólna i węglanowa) próbki wody z poszczególnych rzek były podobne.

Udział materii organicznej o określonej wielkości cząstek w każdej analizowanej próbce wody rzecznej oszacowano poprzez pomiar węgla organicznego w wodzie po frakcjonowaniu na sączkach membranowych. Wyniki analizy C-org próbek wody z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa po frakcjonowaniu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Frakcje naturalnej materii organicznej

Fig. 2. Natural organic matter fractions

Biorąc pod uwagę zawartość węgla organicznego w poszczególnych frakcjach materii organicznej w rozpatrywanych próbkach, wszystkie próbki charakteryzowały się największą zawartością frakcji o średnicy cząstek  $<0,1 \mu\text{m}$ . Udział tej frakcji w próbce wody z rzeki Prądnik wynosił 68,4%, z Dłubni 89,2%, natomiast w próbce z rzeki Rudawa 70,7%. W próbce z rzeki Prądnik stwierdzono również stosunkowo duży udział frakcji materii organicznej o średnicy cząstek  $>0,45 \mu\text{m}$  (27,5%). Udział tej frakcji w składzie materii organicznej rzeki Dłubni i Rudawy wynosił odpowiednio 9,3% i 15,4%. Udział frakcji materii organicznej o wielkości cząstek  $0,1-0,22 \mu\text{m}$  był niewielki i stanowił 3,8% w próbce wody z rzeki Prądnik i zaledwie 0,8% i 1,0% w próbkach wody z rzeki Dłubnia i Rudawa. Niewielki był również udział materii organicznej o średnicy cząstek z przedziału  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  w próbkach wody z rzeki Prądnik i Dłubnia (odpowiednio 0,2% i 0,7%), natomiast dla próbki wody z rzeki Rudawa udział tej frakcji w ogólnej zawartości materii organicznej wynosił 12,9%.



### 3.2. Potencjał tworzenia się produktów ubocznych

Po procedurze frakcjonowania próbki chlorowano i po 24 h oznaczano ilość wytworzonych związków z grupy THM (TCM, BDCM, DBCM, TBM), HAN (TCAN, DCAN, BCAN, DBAN), HK (1,1-DCP, 1,1,1-TCP), CH i CP. Wyniki badań stężeń poszczególnych oznaczanych związków z grupy lotnych produktów chlorowania wody zostały przedstawione w tabeli 2, natomiast szczegółowe omówienie potencjału tworzenia się poszczególnych grup produktów ubocznych chlorowania zamieszczono w podrozdziałach 3.2.1-3.2.5.

Tab. 2. Stężenia produktów ubocznych dezynfekcji

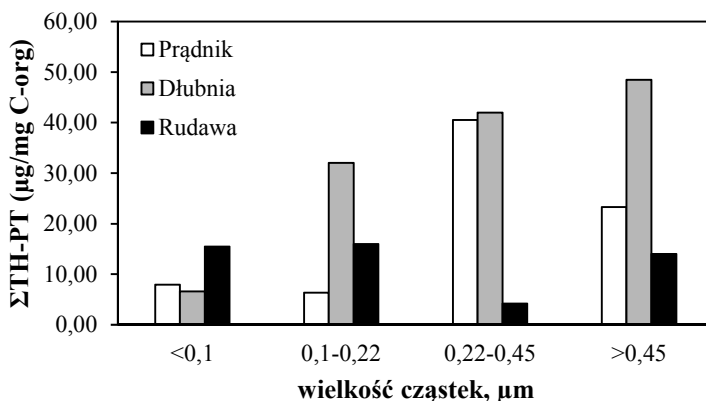
Tab. 2. Disinfection by-products concentration

Związek	Miejsce poboru	Stężenie związku w poszczególnych frakcjach NMO, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$			
		<0,1 $\mu\text{m}$	0,1-0,22 $\mu\text{m}$	0,22-0,45 $\mu\text{m}$	>0,45 $\mu\text{m}$
TCM	Prądnik	30,92	1,30	0,34	40,27
	Dłubnia	22,00	0,62	0,92	18,28
	Rudawa	56,25	0,78	2,89	12,40
BDCM	Prądnik	4,07	0,27	0,10	1,07
	Dłubnia	2,41	0,40	1,13	0,49
	Rudawa	6,73	0,12	0,20	0,04
DBCM	Prądnik	0,23	nd	nd	0,08
	Dłubnia	0,03	0,07	0,13	0,03
	Rudawa	0,35	0,05	0,02	0,03
TBM	Prądnik	0,01	nd	0,01	nd
	Dłubnia	0,01	nd	nd	nd
	Rudawa	nd	0,01	nd	nd
TCAN	Prądnik	nd	0,01	0,01	0,01
	Dłubnia	0,01	nd	0,01	0,01
	Rudawa	0,01	nd	nd	nd
DCAN	Prądnik	1,72	0,28	0,14	1,36
	Dłubnia	1,20	0,48	0,08	0,26
	Rudawa	1,40	0,07	0,10	2,12
BCAN	Prądnik	0,11	nd	0,02	0,02
	Dłubnia	0,04	0,02	0,01	0,04
	Rudawa	0,04	nd	0,01	0,01
DBAN	Prądnik	0,01	nd	nd	nd
	Dłubnia	0,01	nd	nd	nd
	Rudawa	nd	nd	0,01	0,01
1,1-DCP	Prądnik	0,45	0,24	0,14	0,09
	Dłubnia	0,55	0,06	0,14	0,27
	Rudawa	0,25	0,03	0,03	0,14
1,1,1-TCP	Prądnik	3,51	2,07	0,30	0,70
	Dłubnia	1,31	0,22	0,33	0,34
	Rudawa	1,90	2,67	0,43	2,30
CH	Prądnik	9,07	0,32	0,49	8,36
	Dłubnia	3,66	2,10	1,64	0,42
	Rudawa	10,87	0,58	0,27	5,96
CP	Prądnik	0,01	0,01	0,01	nd
	Dłubnia	0,04	nd	nd	0,18
	Rudawa	0,01	0,01	nd	nd

nd – not detected (nie wykryto)

### 3.2.1. Potencjał tworzenia się trihalometanów

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy TCM, BDCM, DBCM i TBM ( $\Sigma$ THM-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 3.



Rys. 3. Potencjał tworzenia się trihalometanów

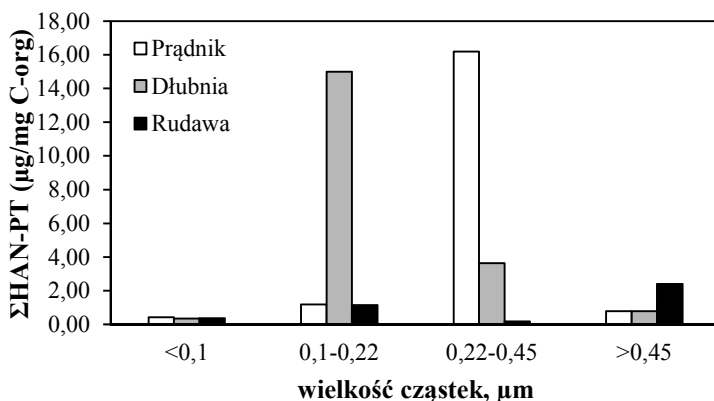
Fig. 3. Trihalometanes formation potential

THM były formowane przez wszystkie rozpatrywane frakcje NMO. Zaobserwowane wartości  $\Sigma$ THM-PT wahały się w granicach od około 4,17  $\mu\text{g/mg C-org}$  dla frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  dla próbki wody z rzeki Rudawa do 48,48  $\mu\text{g/mg C-org}$  dla frakcji >0,45  $\mu\text{m}$  wydzielonej z próbki wody z Dłubni. Spośród wszystkich rozpatrywanych frakcji najbardziej reaktywne okazały się frakcje materii organicznej o średnicach cząstek w zakresie 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  (średni  $\Sigma$ THM-PT dla próbek wody z wszystkich rzek wyniósł 28,89  $\mu\text{g/mg C-org}$ ) i >0,45  $\mu\text{m}$  (28,57  $\mu\text{g/mg C-org}$ ). Frakcja 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  również wykazała się stosunkowo dużą produktywnością THM na jednostkę masy węgla organicznego (średnia 18,12  $\mu\text{g/mg C-org}$ ). Najmniej reaktywna okazała się frakcja materii organicznej o średnicy cząstek <0,1  $\mu\text{m}$  (średni  $\Sigma$ THM-PT dla rozpatrywanych rzek wyniósł 10,00  $\mu\text{g/mg C-org}$ ). Największą reaktywnością w odniesieniu do jednostki węgla organicznego charakteryzowała się materia organiczna z wody rzeki Dłubni ( $\Sigma$ THM-PT dla próbki wody surowej 129,07  $\mu\text{g/mg C-org}$ ), następnie z rzeki Prądnik (78,07  $\mu\text{g/mg C-org}$ ), natomiast najmniejszy potencjał tworzenia się THM wykazywały związki organiczne z rzeki Rudawa (49,62  $\mu\text{g/mg C-org}$ ). Analizując udział związków organicznych o określonej wielkości w tworzeniu się związków z grupy THM dla wody z rzeki Prądnik najbardziej reaktywna okazała się frakcja 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  ( $\Sigma$ THM-PT dla tej frakcji wyniósł 40,55  $\mu\text{g/mg C-org}$ ), stosunkowo dużą reaktywnością charakteryzowała się materia organiczna o średnicy cząstek >0,45  $\mu\text{m}$  (23,25  $\mu\text{g/mg C-org}$ ), natomiast udział w tworzeniu się THM frakcji <0,1  $\mu\text{m}$  i 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  był najmniejszy,  $\Sigma$ THM-PT dla tych frakcji wynosiła odpowiednio 7,96  $\mu\text{g/mg C-org}$  i 6,33  $\mu\text{g/mg C-org}$ . Dla próbki wody z rzeki Dłubni frakcje >0,45  $\mu\text{m}$ ; 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  i 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  charakteryzowały się podobną reaktywnością. Potencjał tworzenia się związków z grupy THM

dla tych frakcji był wysoki i wynosił odpowiednio 48,48  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org; 41,96  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 32,03  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Związki organiczne z frakcji  $<0,1$   $\mu\text{m}$  wykazywały najmniejsze powinowactwo do tworzenia się związków z grupy THM.  $\Sigma\text{THM-PT}$  dla tej frakcji wyniósł 6,59  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Z kolei dla wody z rzeki Rudawa związki o średnicy  $<0,1$   $\mu\text{m}$  i 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  wykazały się największą reaktywnością przy formowaniu się THM.  $\Sigma\text{THM-PT}$  dla tych frakcji wyniósł odpowiednio 15,46  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 16,00  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Powinowactwo do tworzenia się THM frakcji materii organicznej o średnicy cząstek  $>0,45$   $\mu\text{m}$  było tylko niewiele mniejsze ( $\Sigma\text{THM-PT} = 13,99$   $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org), natomiast potencjał tworzenia się THM dla związków organicznych z frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  był najmniejszy (4,17  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org). Podobne badania wykonane przez innych autorów potwierdzają również udział wymienionych frakcji w tworzeniu się trihalometanów. Chow i in. [5], [6] w swoich badaniach wykazali duży udział w tworzeniu się THM frakcji materii organicznej o średnicy cząstek 0,1-0,45  $\mu\text{m}$ , a także frakcji 0,45-1,2  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2. Potencjał tworzenia się halogenoacetonitryli

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy TCAN, DCAN, BCAN i DBAN ( $\Sigma\text{HAN-PT}$ ) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 4.



Rys. 4. Potencjał tworzenia się halogenoacetonitryli

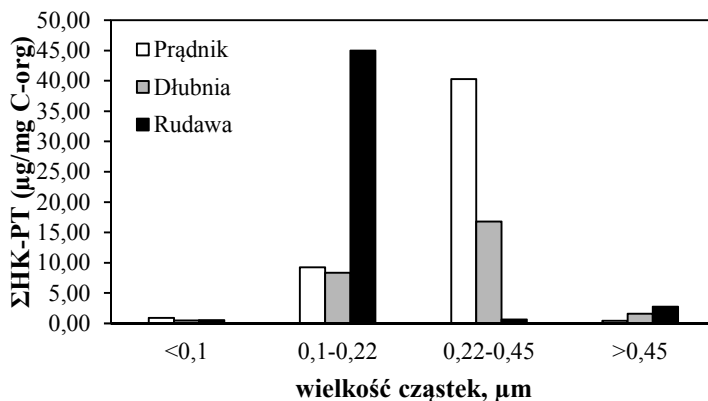
Fig. 4. Haloacetonitriles formation potential

Związki z grupy HAN formowane były przez wszystkie frakcje, jednak każda z rozpatrywanych próbek wody charakteryzowała się odmienną reaktywnością związków organicznych w rozpatrywanych zakresach wielkości cząstek materii organicznej. Dla frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  odnotowano zarówno najmniejszą wartość  $\Sigma\text{HAN-PT}$  w przypadku próbki z rzeki Rudawa (0,17  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org), jak i wartość maksymalną dla wody z rzeki Prądnik (16,18  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org). Dla tej frakcji potencjał tworzenia się związków z grupy HAN dla wody z Dłubni wyniósł 3,64  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Dużą reaktywnością charakteryzowała się frakcja 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  dla próbki wody z rzeki Dłubnia (15,00  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org),

jednak dla tych samych wielkości cząstek frakcji wydzielonych z próbek z rzeki Prądnik i Rudawa potencjał tworzenia się HAN był niski i wynosił odpowiednio 1,18  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 1,13  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Dla frakcji  $>0,45$   $\mu\text{m}$  największą reaktywność wykazała próbka wydzielona z wody z rzeki Rudawa ( $\Sigma\text{HAN-PT} = 2,40$   $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org). Potencjał tworzenia się HAN dla tej samej frakcji próbek z rzeki Prądnik i Dłubnia wynosił odpowiednio 0,77  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 0,78  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Frakcja związków organicznych o średnicach cząstek  $<0,1$   $\mu\text{m}$  wykazywała najmniejsze powinowactwo do tworzenia się związków z grupy HAN. Potencjały tworzenia się sumy wszystkich rozpatrywanych HAN dla tej frakcji związków organicznych wydzielonych z próbki wody z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa wynosiły odpowiednio 0,42  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org; 0,34  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 0,35  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Przy rozpatrywaniu potencjału tworzenia się HAN należy pamiętać, że związki te w swoim składzie zawierają zarówno atom węgla, jak i azotu. W niniejszych badaniach udział poszczególnych frakcji materii organicznej oznaczano tylko poprzez pomiar węgla organicznego. Oznaczony azot organiczny w próbkach wody surowej najwyższe wartości osiągał dla próbki wody z rzeki Prądnik i Dłubnia, a dla próbek z tych rzek zaobserwowano najwyższe potencjały tworzenia się halogenoacetonitryli.

### 3.2.3. Potencjał tworzenia się halogenoketonów

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy 1,1,1-TCP i 1,1-DCP ( $\Sigma\text{HK-PT}$ ) przez poszczególne frakcje NMO przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Potencjał tworzenia się halogenoketonów

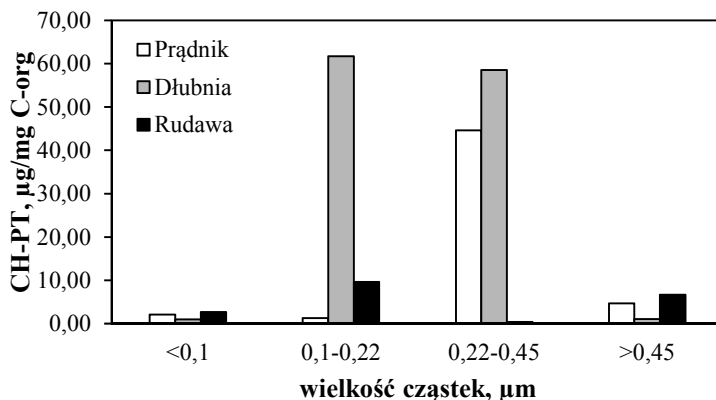
Fig. 5. Heloketones formation potential

Największe powinowactwo do tworzenia się związków z grupy halogenoketonów wykazały frakcje o wielkości cząstek materii organicznej z przedziału 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  i 0,22-0,45  $\mu\text{m}$ . Dla frakcji 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  zaobserwowano najwyższy potencjał tworzenia się  $\Sigma\text{HK}$  (44,95  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org) dla próbki wydzielonej z wody rzeki Rudawa. Dla pozostałych rzek dla tej frakcji  $\Sigma\text{HK-PT}$  wyniósł dla rzeki Prądnik 9,27  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i dla

rzeki Dłubnia 8,35  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Dla frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  najwyższy potencjał tworzenia się związków z grupy HK zaobserwowano w przypadku próbki wydzielonej z rzeki Prądnik (40,27  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org), dla próbek z pozostałych rzek  $\Sigma\text{HK-PT}$  wyniósł 16,82  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org dla próbki z Dłubni i 0,61  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org dla próbki wody z rzeki Rudawa. Frakcje materii organicznej o średnicy cząstek  $<0,1$   $\mu\text{m}$  i  $>0,45$   $\mu\text{m}$  wykazały się mniejszą reaktywnością w stosunku do tworzenia się HK. Potencjał tworzenia się tych związków przez frakcję materii organicznej o średnicy cząstek  $>0,45$   $\mu\text{m}$  wydzielonej z próbek pobranych z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa wyniósł odpowiednio 0,45  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org; 1,59  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 2,72  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org, natomiast przez frakcje  $<0,1$   $\mu\text{m}$  dla tych samych rzek 0,89  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org; 0,50  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 0,53  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org.

### 3.2.4. Potencjał tworzenia się wodzianu chloralu

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się wodzianu chloralu (CH-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 6.



Rys. 6. Potencjał tworzenia się wodzianu chloralu

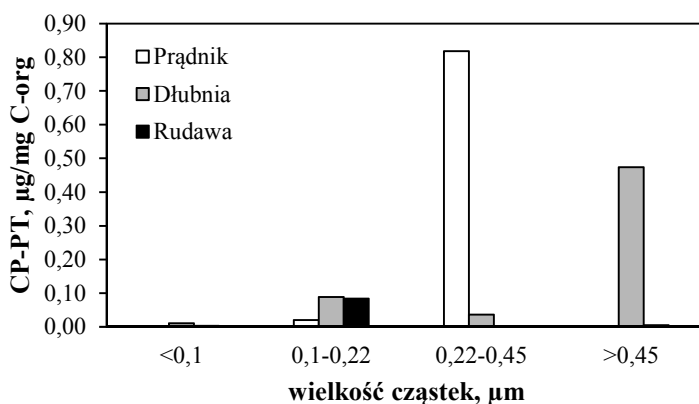
Fig. 6. Chloral hydrate formation potential

Potencjał tworzenia się CH dla rozpatrywanych próbek i frakcji wahał się w granicach od 0,36  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org (dla frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  dla próbki wody z rzeki Rudawa) do 61,74  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org (dla frakcji 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  dla próbki wody z rzeki Dłubnia). Generalnie największe powinowactwo do tworzenia się CH, podobnie jak w przypadku HK, wykazały frakcje o wielkości cząstek materii organicznej z przedziału 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  i 0,22-0,45  $\mu\text{m}$ . Dla frakcji 0,1-0,22  $\mu\text{m}$  zaobserwowano najwyższy potencjał tworzenia się CH (61,74  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org) dla próbki wydzielonej z wody rzeki Dłubnia. CH-PT dla próbki z rzeki Prądnik i Rudawa dla frakcji o tej samej wielkości cząstek wynosiły odpowiednio 1,27  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 9,62  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Dla frakcji 0,22-0,45  $\mu\text{m}$  potencjały tworzenia się CH w próbkę wody z rzeki Prądnik i Rudawa były stosunkowo wysokie i wynosiły odpowiednio 44,64  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org i 58,54  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Dla tej frakcji CH-PT dla próbki rzeki Rudawa wyniósł 0,36  $\mu\text{g}/\text{mg}$  C-org. Frakcje materii organicznej

o średnicy cząstek  $<0,1 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$  wykazały się mniejszą reaktywnością w stosunku do tworzenia się CH. Potencjał tworzenia się CH przez frakcję materii organicznej o średnicy cząstek  $>0,45 \mu\text{m}$  wydzielonej z próbek pobranych z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa wyniósł odpowiednio  $4,69 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ ;  $1,07 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  i  $6,68 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ , natomiast przez frakcje  $<0,1 \mu\text{m}$  dla tych samych rzek  $2,05 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ ;  $0,99 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  i  $2,65 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ .

### 3.2.5. Potencjał tworzenia się chloropikryny

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się CP (CP-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 7.



Rys. 7. Potencjał tworzenia się chloropikryny

Fig. 7. Chloropicrin formation potential

Potencjał tworzenia się CP dla rozpatrywanych próbek był niski i wynosił od wartości  $<0,00 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  dla wydzielonych frakcji  $<0,1 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$  próbek z rzeki Prądnik i Rudawa do  $0,82 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  dla wydzielonej frakcji cząstek materii organicznej o średnicy  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  dla próbki wody z rzeki Prądnik. Stosunkowo wysoką wartość CP-PT uzyskano dla frakcji  $>0,45 \mu\text{m}$  dla próbki z rzeki Dłubnia ( $0,47 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ ). Dla tej frakcji potencjały tworzenia CP dla próbek z pozostałych rzek wynosiły  $0,04 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  dla rzeki Dłubni i  $<0,00 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  dla próbki wydzielonej z wody z rzeki Rudawa. W tworzeniu CP brały również udział frakcje materii organicznej o średnicy cząstek  $0,1-0,22 \mu\text{m}$ . Potencjał tworzenia się CH przez frakcję materii organicznej o średnicy cząstek  $0,1-0,22 \mu\text{m}$  wydzielonej z próbek pobranych z rzeki Prądnik, Dłubnia i Rudawa wyniósł odpowiednio  $0,02 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ ;  $0,09 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$  i  $0,08 \mu\text{g}/\text{mg C-org}$ . Podobnie jak w przypadku związków z grupy HAN cząsteczka chloropikryny zawiera zarówno atom węgla, jak i azotu. Oznaczony azot organiczny w próbkach wody surowej najwyższe wartości osiągał dla próbki wody z rzeki Prądnik i Dłubnia i dla próbek z tych rzek zaobserwowano najwyższy potencjał tworzenia się CP.

## 4. Wnioski

Poznanie powinowactwa materii organicznej do tworzenia się produktów ubocznych podczas chlorowania wody jest kluczowym krokiem w celu zminimalizowania formowania się tych związków podczas procesu uzdatniania i dezynfekcji wody pitnej. Przeprowadzone badania pozwoliły wytypować główne prekursory tworzenia się lotnych produktów ubocznych w próbkach wody pobranych w okolicach miasta Krakowa. Materię organiczną każdej próbki frakcjonowano na filtrach membranowych i po chlorowaniu określano reaktywność cząstek o wielkości  $<0,1 \mu\text{m}$ ;  $0,1-0,22 \mu\text{m}$ ;  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$  w stosunku do tworzenia się związków z grup trihalometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu i chloropikryny. W tworzeniu się związków z grupy trihalometanów brały udział wszystkie analizowane frakcje materii organicznej, jednak największy udział w tworzeniu się tych związków miały cząstki największe, o średnicy cząstek  $0,22-0,45 \mu\text{m}$  i  $>0,45 \mu\text{m}$ . Przy tworzeniu się związków z grupy halogenoacetonitryli, halogenoketonów oraz wodzianu chloralu największy udział miały związki z wydzielonych frakcji materii organicznej  $0,1-0,22 \mu\text{m}$  i  $0,22-0,45 \mu\text{m}$ . Zarówno cząstki o średnicach  $<0,1 \mu\text{m}$ , jak i  $>0,45 \mu\text{m}$  miały stosunkowo niewielką reaktywność w stosunku do tworzenia się wymienionych związków. W przypadku chloropikryny materia organiczna o frakcji  $<0,1 \mu\text{m}$  praktycznie nie brała udziału w tworzeniu się tego związku, reaktywność innych frakcji zależna była od próbki wody, a więc nie tylko wielkości, ale także natury chemicznej naturalnej materii organicznej.

*Praca została sfinansowana z funduszu badań statutowych nr 11.11.150.008 Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.*

## Bibliografia

- [1] Ates, N., Kitis, M., and Yetis, U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*, 2007, 41, 4139-4148
- [2] Chang, E.-E., Chen, Y.-W., Lin, Y.-L., and Chiang, P.-C. Reduction of natural organic matter by nanofiltration process. *Chemosphere*, 2009, 76, 1265-1272
- [3] Chang, E.E., Chiang, P.-C., Ko, Y.-W., and Lan, W.-H. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere*, 2001, 44, 1231-1236
- [4] Chang, E.-E., Chiang, P.-C., Tang, W.-Y., Chao, S.-H., and Hsing, H.-J. Effects of polyelectrolytes on reduction of model compounds via coagulation. *Chemosphere*, 2005, 58, 1141-1150
- [5] Chow, A. T., Guo, F., Gao, S., Breuer, R., and Dahlgren, R.A. Filter pore size selection for characterizing dissolved organic carbon and trihalomethane precursors from soils. *Water Research*, 2005, 39 (7) 1255-1264
- [6] Chow, A., Guo, F., Gao, S., and Breuer, R. Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soils. *Chemosphere*, 2006, 62, 1636-1646

- [7] Chowdhury, S., Rodriguez, M., and Serodes, J. Model development for predicting changes in DBP exposure concentrations during indoor handling of tap water. *Science of the Total Environment*, 2010, 408, 4733-4743
- [8] Dąbrowska, A., and Nawrocki, J. Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Research*, 2009, 43, 2201-2208
- [9] Dąbrowska, A., i Nawrocki, J. Kontrowersje związane z powstawaniem chloralu w wodzie dezynfekowanej chlorem. *Ochrona Środowiska*, 2007, 29 (4) 35-40
- [10] Dąbrowska, A., i Nawrocki, J. Powstawanie aldehydów pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w uzdatnianiu wody. *Ochrona Środowiska*, 2003, 25 (3) 54-56
- [11] Gierak, A., Charnas, B., i Leboda, R. Oznaczanie trihalometanów w wodzie. *Ochrona Środowiska*, 1993, 4 (51) 23-29
- [12] Golfopoulos, S., and Nikolaou, A. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination*, 2005, 176, 13-24
- [13] Hu, J., Song, H., Addison, J., and Karanfil, T. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Research*, 2010, 44 (1) 105-114
- [14] Huang, H., and O'Melia C. Direct-flow microfiltration of aquasols II. On the role of colloidal natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325, 903-913
- [15] Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C., and Nieuwenhuisen, M. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research*, 2009, 43, 3009-3018
- [16] Jung, C., and Son, H. The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25 (4) 714-720
- [17] Kanokkantapong, V., Marhaba, T., Pavasant, P., and Panyapinyophol, B. Characterization of haloacetic acid precursors in source water. *Journal of Environmental Management*, 2006, 80, 214-221
- [18] Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., and Lee, D. Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination*, 2002, 151, 1-9
- [19] Kitis M., Karanfil T., Wigton A., and Kilduff J. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research*, 2002, 36, 3834-3848
- [20] Leenheer, J. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15 (5) 578-587
- [21] Leenheer, J., and Croué, J-P. Peer Reviewed: Aquatic organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (1) 18A-26A
- [22] Lin, Y.-L., Chiang, P.-C., and Chang, E.-E. Reduction of disinfection by-products precursors by nanofiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137, 324-331
- [23] Marhaba, T., and Van, D. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, A74, 133-147



- [24] Marhaba, T., Pu, Y., and Bengraïne, K. Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B101, 43-53
- [25] Namour, P., and Müller, M. Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: a physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents. *Water Research*, 1998, 32 (7) 2224-2231
- [26] Nawrocki, J. *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Część I*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010
- [27] Nikolaou, A., Golfinopoulos, S., Lekkas, T., Arhonditsis, G. Factors affecting the formation of organic by-products during water chlorination: a bench-scale study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 159, 357-371
- [28] Nikolaou, A., Kostopoulou, M., and Lekkas, T. Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest: the International Journal*, 1999, 1 (3) 143-156
- [29] Nikolaou, A., Lekkas, T., Kostopoulou, M., and Golfinopoulos, S. Investigation of behavior of halo ketones in water samples. *Chemosphere*, 2001, 44, 907-912
- [30] Panyapinyopol, B., Marhaba, T., Kanokkantapong, V., and Pavasant, P. Characterization of precursors to trihalomethane formation in Bangkok source water. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B120, 229-236
- [31] Richardson, S., Plewa, M., Wagner, E., Schoeny, R., and DeMarini, D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research*, 2007, 636, 178-242
- [32] Roccaro, P. and Vagliasindi, F. Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: Comparison and applicability. *Water Research*, 2009, 43, 744-750
- [33] Sadiq, R. and Rodriguez, M. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of the Total Environment*, 2004, 321, 21-46
- [34] Sérodes, J., Rodriguez, M., Li, H., and Bouchard, C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Qubec City area (Canada). *Chemosphere*, 2003, 51, 253-263
- [35] Shin, H., Monsallier, J. M., and Choppin, G. R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. *Talanta*, 1999, 50 (3) 641-647
- [36] Singer, P. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology*, 1999, 40 (9) 25-30
- [37] Song, H., Shao, J., He, Y., Hou, J., and Chao, W. Natural organic matter removal and flux decline with charged ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376, 179-187
- [38] Świetlik, J., Dąbrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U., and Nawrocki, J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 2004, 38, 547-558
- [39] USEPA. *Stage 2 – Disinfectants and Disinfection By-products Rule*. Washington: USEPA, 2006

- [40] Villanueva, C., Kogevinas, M., and Grimalt, J. Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources. *Water Research*, 2003, 37, 953-958
- [41] Wang, G., Deng, Y., and Lin, T. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Science of the Total Environment*, 2007, 387, 86-95
- [42] Wei, G., Wang, D., Wei, Q., Qiao, C., Shi, B., and Tang, H. Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 141, 347-357
- [43] WHO. *Environmental Health Criteria 216. Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva: WHO, 2000
- [44] WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality. First addendum to third edition. Volume 1 – Recommendations*. Geneva: WHO, 2008
- [45] Włodyka-Bergier, A. and Bergier, T. The influence of humic substances on the trihalomethanes (THMs) formation in chlorinated surface water. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2009, 18 (2B) 64–68
- [46] Yang, X., Shang, C., and Westerhoff, P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. *Water Research*, 2007, 41, 1193-1200
- [47] Zhang, L., Gu, P., Zhong, Z., Yang, D., He, W., and Han, H. Characterization of organic matter disinfection by-products in membrane backwash water from drinking water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168, 753-759
- [48] Zhao, Z.-Y., Gu, J.-D., Fan, X.-J., and Li, H.-B. Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B134, 60-66
- [49] Zhao, Z.-Y., Gu, J.-D., Li, H.-B., Li, X.-Y., and Leung, K. M.-Y. Disinfection characteristics of dissolved organic fractions at several stages of a conventional drinking water treatment plant in Southern China. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1093-1099
- [50] Zularisam, A., Ismail, A., and Salim, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review. *Desalination*, 2006, 194, 211-231