

**Agnieszka WŁODYKA-BERGIER, Tomasz BERGIER,
Maciej SŁOBODA**

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

IDENTYFIKACJA PREKURSORÓW TWORZENIA SIĘ KWASÓW HALOGENOOCETOWYCH W WODZIE ZASILAJĄCEJ KRAKOWSKIE SIECI WODOCIĄGOWE „RABA” I „BIELANY”

**IDENTIFICATION OF PRECURSORS TO HALOACETIC ACIDS
FORMATION IN KRAKOW WATER DISTRIBUTION SYSTEMS
„RABA” AND „BIELANY”**

The paper presents the results of experiments on the influence of the organic matter's characteristics on the formation potential of haloacetic acids: monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, bromochloroacetic acid and dibromoacetic acid. The experiments were conducted on water samples (after treatment, but before disinfection) from the water treatment plant (wtp) raba and wtp bielany. Both plants apply chlorination to disinfect water. Organic matter of each sample was fractionated into six fractions on three kinds of ion exchange resins (DAX-8, AG-MP-50 and WA-10). The products of the water fractionation (the hydrophobic and hydrophilic acids, hydrophobic and hydrophilic bases, and hydrophobic and hydrophilic neutral fractions) were chlorinated with sodium hypochlorite. Its dose was adjusted to obtain a residual free chlorine concentration between 3 and 5 mg/dm³ 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 haloacetic acids.

1. Wprowadzenie

Naturalna materia organiczna (NMO) powszechnie występująca zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w płytkich wodach podziemnych jest mieszaniną związków posiadających zarówno aromatyczne, jak i alifatyczne struktury, do których dołączone są przeróżne grupy funkcyjne [12]. NMO nadaje wodzie smak, zapach i kolor, zwiększa zapotrzebowanie na koagulanty i dezynfektanty, a także powoduje zużycie chloru w sieci wodociągowej i tym samym może być powodem wtórnego zanieczyszczenia

mikrobiologicznego w systemach dystrybucji wody pitnej [6], [27]. Poza tym NMO reagując z chlorem i innymi dezynfektantami chemicznymi staje się prekursorem formowania się szeregu szkodliwych dla zdrowia halogenowych związków organicznych, tzw. produktów ubocznych dezynfekcji (PUD). Trihalometany (THM) i kwasy halogenooctowe (HAA – z ang. *haloacetic acids*) stanowią dwie główne grupy PUD. Jednak o ile THM są dobrze poznane i – ze względu na uregulowania prawne – rutynowo monitorowane w wodzie pitnej, HAA chociaż pod względem ilości ich powstawania plasują się zaraz po THM, są pomijane podczas rutynowego monitoringu. Ze względu jednak na szkodliwość dla zdrowia niektórych HAA coraz częściej stanowią one przedmiot zainteresowań polskich naukowców [33], [11], [4].

HAA obejmują dziewięć związków, jednak najbardziej powszechne są: kwas monochlorooctowy (MCAA – z ang. *monochloroacetic acid*), kwas dichlorooctowy (DCAA – z ang. *dichloroacetic acid*), kwas trichlorooctowy (TCAA – z ang. *trichloroacetic acid*), kwas monobromooctowy (MBAA – z ang. *monobromoacetic acid*), kwas dibromooctowy (DBAA – z ang. *dibromoacetic acid*) i kwas bromochlorooctowy (BCAA – z ang. *bromochloroacetic acid*) [1], [23], [26]. Badania toksykologiczne wykazały, że HAA są potencjalnie rakcerogenne [23]. Kwasy dihalooctowe mają większy negatywny wpływ na zdrowie w porównaniu z kwasami mono- i trihalooctowymi [20], mutagenność bromowanych HAA jest większa niż analogicznych kwasów chlorooctowych [1]. Badania kliniczne wykazały, rakcerogenne działanie DCAA, DBAA, BCAA i TCAA w testach laboratoryjnych przeprowadzonych na zwierzętach [1], [20]. DCAA został zaklasyfikowany jako związek prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi – może powodować raka, a także problemy w rozwoju i płodności. Chociaż TCAA został zaklasyfikowany jako potencjalnie rakcerogeny dla ludzi, może również mieć szkodliwy wpływ na wątrobę, nerki, śledzionę i powodować wady rozwojowe [22].

Do tej pory w polskich uregulowaniach prawnych nie ustalono dopuszczalnego stężenia HAA, chociaż są one limitowane przez WHO [29] i USEPA [25]. WHO określiła maksymalny dopuszczalny poziom dla MCAA ($20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), DCAA ($50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i TCAA ($200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). USEPA wprowadziła limity dla MCAA ($30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), DCAA ($0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) TCAA ($20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i HAA5 (sumy pięciu kwasów halogenooctowych: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA i DBAA) ($60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Poziom PUD zależy od ilości i jakości naturalnej materii organicznej (NMO) obecnej w uzdatnionej wodzie przed dezynfekcją [8], [10], [19]. Inne czynniki odpowiedzialne za formowanie się PUD to dawka chloru, pH, temperatura wody, czas reakcji chloru z NMO (czas przebywania wody w systemie dystrybucji). Tworzenie się HAA zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i zmniejsza wraz ze wzrostem pH [20], [23]. Dłuższy czas reakcji powoduje wzrost zawartości HAA [20], chociaż niektórzy badacze zaobserwowali spadek stężenia HAA na końcówkach sieci pomimo dłuższego czasu reakcji [23].

W celu określenia jakości materii organicznej, w próbkę wody oprócz węgla organicznego oznacza się inne parametry mające na celu przybliżenie charakteru związków organicznych: SUVA₂₅₄ (specific UV₂₅₄ absorbance – absorbancja w UV odniesiona do jednostki masy rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)) [2], [5]; oznaczenie frakcji węgla organicznego (ogólny, rozpuszczony, biodegradowalny, przyswajalny węgiel organiczny) [16], a także oznaczanie poszczególnych związków czy grup związków [31], [7], [3].

W badaniach przedstawionych w niniejszym artykule do scharakteryzowania jakości materii organicznej autorzy wykorzystali metodę zaproponowaną przez Marhaba i in. [5], [14]. W metodzie tej NMO rozdzielana jest na złożach jonowymiennych na sześć frakcji: hydrofobowe kwasy (HPOA – hydrofobic acids), hydrofobowe zasady (HPOB – hydrophobic base), hydrofobowe związki obojętne (HPON – hydrophobic neutral), hydrofilowe kwasy (HPIA – hydrophilic acids), hydrofilowe zasady (HPIB – hydrophilic base) i hydrofilowe organiczne związki obojętne (HPIN – hydrophilic neutral). Poszczególne frakcje zawierają następujące związki organiczne [10], [13], [24]:

- HPOA – alifatyczne kwasy karboksylowe (C5-C9), 1- i 2-pierścieniowe aromatyczne kwasy karboksylowe, kwasy aromatyczne, 1 i 2-pierścieniowe fenole, taniny, kwasy fulwowe i humusowe;
- HPOB – substancje humusowe pozostałe w wycieku po przepuszczeniu przez złożo DAX-8 przy $\text{pH} \approx 7$, które mogą być wyekstrahowane przez kwas solny; białka, 1 i 2-pierścieniowe aromatyczne aminy (poza pirydyną i alkilami z wysoką masą cząsteczkową);
- HPON – węglowodory; alifatyczne alkohole ($>C5$), amidy, estry, ketony, aldehydy; długołańcuchowe alifatyczne kwasy karboksylowe i aminy ($>C9$); 3-pierścieniowe (i większe) aromatyczne kwasy karboksylowe i aminy;
- HPIA – alifatyczne kwasy karboksylowe ($<C5$) kwasy hydroksylowe, cukry, alkile o małej masie cząsteczkowej, kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe;
- HPIB – aminy alifatyczne ($<C9$), aminokwasy, pirydyna, puryna, pirimidyna, aminy alkilowe o małej masie cząsteczkowej;
- HPIN – alkohole, aldehydy, estry, ketony, aminy alifatyczne ($<C5$); polisacharydy.

Rozfrakcjonowanie materii organicznej znajdującej się w wodzie pozwala na poznanie potencjału tworzenia się PUD każdej wydzielonej grupy związków i pozwala poznać główne prekursorzy tworzenia się poszczególnych HAA.

Celem badań, których wyniki przedstawiono w poniższych rozdziałach, było zdefiniowanie prekursorów tworzenia się kwasów halogenooctowych w krakowskiej sieci wodociągowej. Wodę pobraną z Zakładu Uzdantnia Wody (ZUW) Bielany i ZUW Raba rozfrakcjonowano na sześć frakcji (hydrofobowe i hydrofilowe kwasy zasady i związki obojętne) i określono reaktywność związków organicznych z każdej wydzielonej frakcji w stosunku do tworzenia się sześciu HAA (MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA).

2. Materiały i metody

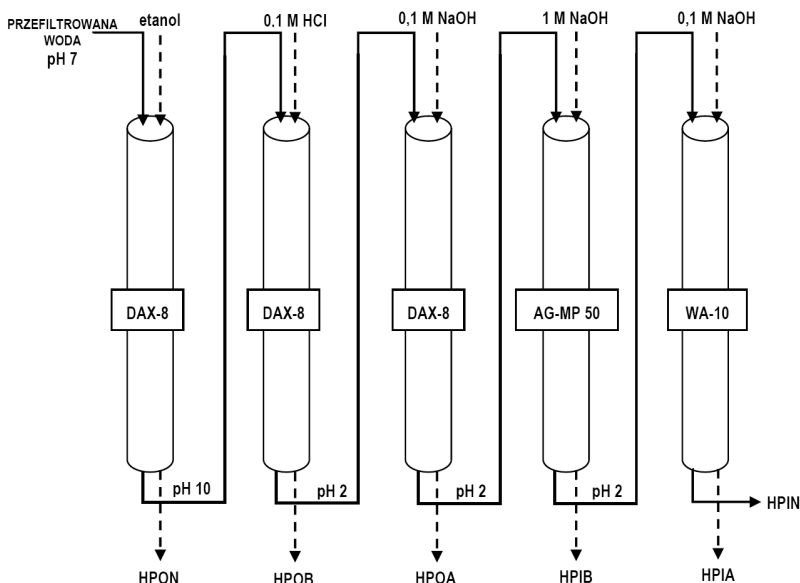
Badania przeprowadzono na próbkach wody (po procesie uzdatniania, ale przed dezynfekcją pobranych z ZUW Raba i ZUW Bielany. Obydwa rozpatrywane Zakłady stosują chlorowanie, jako proces uzdatniania wody pitnej, ale różnią się zarówno jakością wody surowej, jak i procesem jej uzdatniania. Woda z ZUW Bielany charakteryzuje się większą zawartością RWO ($5,03 \text{ mg/dm}^3$) oraz większą zawartością SUVA ($0,014 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3/\text{mg}$) w stosunku do wody z ZUW Raba (RWO – $3,26 \text{ mg/dm}^3$, SUVA – $0,008 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3/\text{mg}$). ZUW Raba zaopatruje w wodę pitną południową część miasta Krakowa. Woda pobierana jest ze zbiornika Dobczyckiego, a następnie uzdatniana poprzez ozonowanie, koagulację koagulantami glinowymi oraz filtrację na piaskowych filtrach pospiesznych. Woda z ZUW Bielany zaopatruje zachodnią część miasta Krakowa w wodę pitną. Woda pobierana jest z rzeki Sanka i przed chlorowaniem uzdatniana jest na filtrach powolnych.

Przed przystąpieniem do procedury frakcjonowania próbki wody zostały przefiltrowane przez filtr membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ i przechowywane w temperaturze 4°C nie dłużej niż 24 h.

Do rozdzielenia związków organicznych zastosowano zmodyfikowaną metodę frakcjonowania NMO, zaproponowaną przez Marhabę i in. [14], [19]. Wyizolowanie poszczególnych frakcji materii organicznej zostało wykonane przy pomocy 3 typów złożeń jonowymiennych: DAX-8 – złożo niejonowe (Supelco); AG-MP 50 – złożo kationowe (Bio-Rad); WA-10 – słaby anionit (Supelco). Frakcjonowanie NMO przeprowadzono na małych (około 8 cm^3) objętościach złożeń umieszczonych w szklanych kolumnach, odpowiednio wyskalowanych do frakcjonowania 500 ml próbki wody [15], [21]. Przed umieszczeniem w kolumnach, złoża były kondycjonowane w $0,1 \text{ M NaOH}$ przez 24 h, następnie ekstrahowane przez 24 h sekwencją rozpuszczalników metanol-aceton-metanol w aparacie Soxhleta [10]. Złoża po ekstrakcji, po umieszczeniu ich w kolumnach, były płukane wodą wysokiej czystości do momentu aż przewodność elektrolityczna właściwa próbki wody opuszczającej złożo była mniejsza niż $2 \mu\text{S/cm}$. Przed każdym frakcjonowaniem złoża były płukane 100 cm^3 $0,1 \text{ N NaOH}$ i 100 cm^3 $0,1 \text{ N HCl}$ i 300 cm^3 wody. Szczegółowa procedura frakcjonowania próbki wody na złożach jonitowych wyglądała następująco (rys. 1) [30], [32]:

1. Próbkę wody przefiltrowaną przez sącdek membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ doprowadzano do pH 7 i przepuszczano przez pierwszą kolumnę wypełnioną złożem DAX-8; hydrofobowe związki obojętne były następnie ekstrahowane etanolem (POCH, bezwodny, 99,8%), który następnie odpędzano w temperaturze 40°C .
2. Wyciek z pierwszej kolumny doprowadzano do pH 10 i przepuszczano przez kolejne złożo z DAX-8; zatrzymane w złożu hydrofobowe związki zasadowe desorbowano 25 cm^3 $0,1 \text{ N HCl}$.
3. Wyciek z drugiej kolumny zakwaszono do pH 2 i przepuszczano przez trzecie złożo DAX-8; zaadsorbowane hydrofobowe kwasy wymywano następnie 25 cm^3 $0,1 \text{ N NaOH}$.
4. Kwaśny wyciek z trzeciej kolumny (pH 2) przepuszczano przez czwartą kolumnę ze złożem AG-MP-50; hydrofilowe organiczne związki zasadowe wymywano z kolumny 25 cm^3 1 N NaOH .
5. Wyciek z czwartej kolumny (pH 2) przepuszczano przez piątą kolumnę ze słabym anionitem WA-10; zaadsorbowane na tym złożu hydrofilowe frakcje kwaśne wymywano 25 cm^3 $0,1 \text{ N NaOH}$.
6. Hydrofilowe związki obojętne pozostają w wycieku, który przeszedł przez wszystkie kolumny.

Podczas całej procedury frakcjonowania stosowano grawitacyjny przepływ wody przez kolumny. Po wymyciu poszczególnych frakcji materii organicznej odpowiednimi eluentami próbki dopełniono wodą do objętości 500 cm^3 . Tak więc z próbki wody poddawanej frakcjonowaniu otrzymano sześć próbek wody z rozdzielonymi związkami organicznymi. W próbkach tych oznaczono RWO, a następnie poddano procedurze chlorowania.



Rys. 1. Procedura frakcjonowania wody

Fig. 1. Water fractionation procedure

W celu zbadania potencjału tworzenia się (PT) poszczególnych HAA zastosowano 24 h test chlorowania. Próbkę wody były chlorowane przy użyciu podchlorynu sodu, taką dawką żeby uzyskać 3-5 mg/dm³ 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 HAA. Analizowano sześć kwasów: MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA i DBAA. Stężenie HAA oznaczano wykorzystując metodę kwaśnej estryfikacji [18], [17] i GC-MS (Trace Ultra DSQII, Thermo Scientific). Jako gaz nośny używany był hel. Do rozdzielania związków użyto kolumny kapilarnej RxiTM-5ms (Restek) (faza stacjonarna 0.5 μm; długość kolumny 30 m; średnica kolumny 0.25 mm). HAA ekstrahowano za pomocą kwaśnej ekstrakcji cieczy z MTBE (eter metyloowo-tert-butylowy). 0.9 cm³ ekstraktu przenoszono do 15-cm³ butelek z ciemnego szkła, następnie dodawano 2 cm³ roztworu kwasu siarkowego w metanolu (10%) i próbki umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 50°C na 1 h. Po tym czasie chłodzono je w temperaturze 4°C przez 10 min i dodawano 5 cm³ roztworu pięciowodnego siarczanu miedzi (II) i bezwodnego siarczanu sodu (odpowiednio 50 g/dm³ i 100 g/dm³). Próbkę wytrząsano przez 2 min i pozostawiano na około 5 min. Do nastrzyku na GC stosowano ekstrakt utworzony w górnej warstwie roztworu. Kolumna chromatografu była ogrzewana od 40°C (0 min) do 100°C (5 min) z narostem temperatury 40°C/min, następnie do 200°C (0 min) z narostem 8°C/min. Limit oznaczalności wynosił 0.50 μg/dm³ dla MCAA i MBAA, 0.01 μg/dm³ dla pozostałych HAA.

Stężenie chloru wolnego wyznaczano metodą kolorymetryczną z DPD (N,N-dietylfenylendiamina) 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/dm³.

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/dm³.

RWO oznaczano zgodnie z PN-EN 1484. Do utleniania materii organicznej w fazie ciekłej stosowano nadsiarczan sodu (100°C, 2h). CO₂, który powstał w wyniku utleniania materii organicznej, oznaczano na Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,30 mg/dm³.

3. Wyniki i ich omówienie

Przed przystąpieniem do procedury frakcjonowania materii organicznej w każdej próbce wody oznaczono wskaźniki jej jakości. Wyniki analizy wody surowej przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Jakość wody surowej

Tab. 1. Raw water quality

Próbka wody	RWO, mg/dm ³	SUVA, cm ⁻¹ ·dm ³ /mg	Br ⁻ , mg/dm ³	pH
ZUW Bielany	5,03	0,014	0,4	7,50
ZUW Raba	3,26	0,08	0,2	7,90

Po procedurze frakcjonowania w próbkach oznaczono węgiel organiczny i bromki, następnie próbki chlorowano i po 24 h oznaczano ilość wytworzonych HAA (MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA). Wyniki badań stężeń poszczególnych oznaczanych związków zostały przedstawione w tabeli 2.

Tab. 2. Stężenia produktów ubocznych dezynfekcji, rozpuszczonego węgla organicznego i bromków we frakcjach materii organicznej

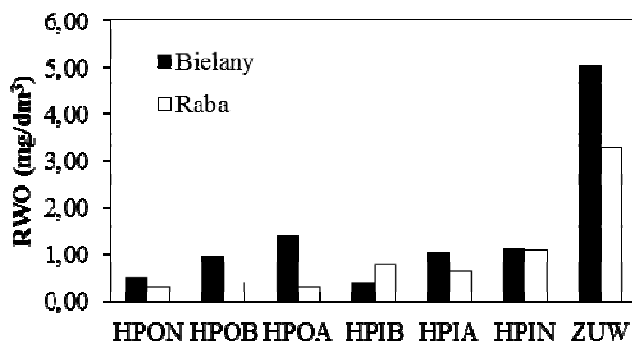
Tab. 2. Disinfection by-products, dissolved organic carbon and bromide concentration in organic matter fractions

Związek	Frakcja NMO					
	HPON	HPOB	HPOA	HPIB	HPIA	HPIN
ZUW Bielany						
MCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	15,69	10,43	14,79	11,80	8,86	13,21
MBAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	14,74	14,32	9,10	17,02	8,68	8,99
DCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	5,74	2,71	5,53	4,10	1,14	5,16
TCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	2,16	0,83	3,42	3,17	1,02	3,17
BCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,05	0,71	0,10	0,06	0,16	1,78
DBAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	nd	0,02	0,02	0,01	0,02	0,50
RWO, mg/dm^3	0,53	0,95	1,38	0,42	1,03	1,13
Br ⁻ , mg/dm^3	0,1	nd	nd	nd	0,1	0,2
ZUW Raba						
MCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	12,67	11,79	15,57	21,77	10,74	8,00
MBAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	9,95	12,94	4,00	12,21	9,43	10,87
DCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	2,75	2,64	1,91	2,12	2,24	7,14
TCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1,62	1,65	2,88	1,22	1,87	4,37
BCAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,09	0,72	0,08	0,26	0,11	5,68
DBAA, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,03	0,01	0,03	0,02	nd	0,59
RWO, mg/dm^3	0,32	0,41	0,30	0,79	0,66	1,09
Br ⁻ , mg/dm^3	nd	nd	nd	0,1	nd	nd

n.d. not detected (nie wykryto)

3.1. Charakterystyka materii organicznej

Wyniki analizy RWO próbek wody z ZUW Bielany i ZUW Raba oraz próbek po frakcjonowaniu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Frakcje organiczne w wodzie z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 2. Organic fractions in water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Woda z ZUW Bielany charakteryzowała się większą zawartością frakcji hydrofobowych (53%) w stosunku do hydrofilowych (47%). Dominującą frakcją w tej próbce wody była frakcja HPOA reprezentująca hydrofobowe kwasy (25%). Zaobserwowano również duży udział frakcji HPIN (21%), HPIA (19%) oraz HPOB (18%). Najmniejszy udział w składzie materii organicznej miały frakcje HPON (10%) oraz HPIB (8%). Pomimo starannego przygotowania i płukania złóż nie udało się uniknąć przedostawania się do rozfrakcjonowanych próbek zanieczyszczeń ze złóż. Suma RWO z wszystkich frakcji była większa o około 8% od próbki przed frakcjonowaniem. Spotykane w literaturze „brudzenie” złóż wynosi nawet do 15% [19].

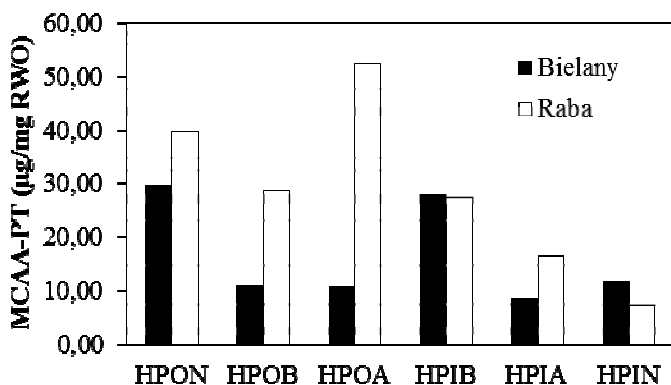
Z kolei woda z ZUW Raba posiadała więcej frakcji hydrofilowych (71%) w stosunku do hydrofobowych (29%). Spośród wszystkich analizowanych frakcji materii organicznej najbardziej dominującą była frakcja HPIN reprezentująca hydrofilowe związki obojętne (30%). W stosunkowo dużej ilości występowały również inne frakcje hydrofilowe – HPIB (22%) oraz HPIA (18%). Frakcje hydrofobowe w tej próbce wody występowały w mniejszych ilościach, udział frakcji HPOB wynosił 8%, HPON – 9%, HPOA – 12%. Suma RWO poszczególnych frakcji w stosunku do wody przed frakcjonowaniem różniła się o około 9%.

Ze względu na udział jonów bromkowych w tworzeniu analizowanych HAA w próbkach wody zarówno przed frakcjonowaniem jak i po zmierzono stężenie bromków. Dla wody niefrakcjonowanej stężenie bromków w próbce z ZUW Raba wynosiło 0,2 mg/dm³, natomiast z ZUW Bielany 0,4 mg/dm³. Ze względu na niskie stężenia, mierzone wartości bromków w wodzie po frakcjonowaniu w większości przypadków były poniżej limitu oznaczalności, jednak wykryto bromki we frakcji HPON (0,1 mg/dm³), HPIA (0,1 mg/dm³) i HPIN (0,2 mg/dm³) dla frakcji wydzielonych z próbki z ZUW Bielany i HPIB (0,1 mg/dm³) dla próbki z ZUW Raba.

3.2. Identyfikacja prekursorów tworzenia się kwasów halogenoocytowych

3.2.1. Potencjał tworzenia się MCAA

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się MCAA (MCAA-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 3.



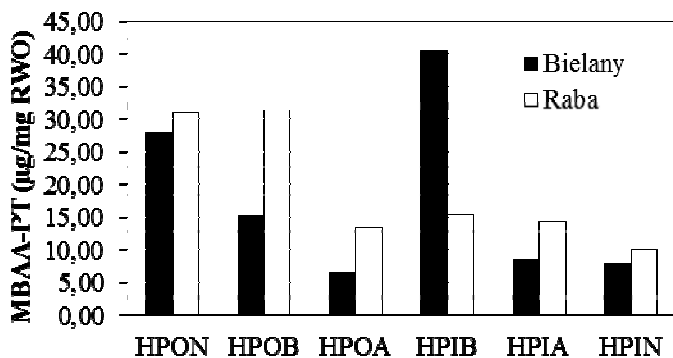
Rys. 3. Potencjał tworzenia się MCAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 3. MCAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Zaobserwowane wartości potencjału tworzenia się MCAA wahały się w granicach od około 7,37 do 52,42 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Większą reaktywnością w stosunku do tworzenia się MCAA charakteryzowały się frakcje materii organicznej z wody z ZUW Raba. Najbardziej reaktywna w tej próbce była frakcja HPOA (52,42 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO), stosunkowo duży MCAA-PT zaobserwowano również dla frakcji HPON (39,69 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO), HPOB (28,71 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO) oraz HPIB (27,51 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). Próbką wody z ZUW Bielany charakteryzowała się mniejszą reaktywnością do tworzenia się kwasu MCAA w stosunku do wody z ZUW Raba. Dominującymi frakcjami w tworzeniu MCAA w wodzie z ZUW Bielany były frakcje HPON (29,62 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO) i HPIB (28,03 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). Potencjał tworzenia się MCAA pozostałych frakcji był podobny i wynosił od 8,64 do 11,73 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO.

3.2.2. Potencjał tworzenia się MBAA

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się MBAA (MBAA-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 4.



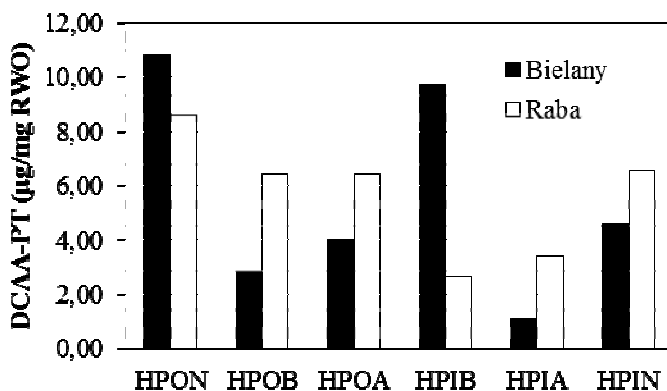
Rys. 4. Potencjał tworzenia się MBAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig.4. MBAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Potencjał tworzenia się MBAA wahał się w granicach od 6,59 do 40,45 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Reaktywność materii organicznej z próbki wody pobranej z ZUW Raba i ZUW Bielany były podobne, jednak w tworzeniu się MBAA brały udział inne frakcje związków organicznych. W przypadku wody z ZUW Bielany najbardziej reaktywną frakcją okazała się grupa związków HPIB (40,45 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). Stosunkowo duży potencjał tworzenia się MBAA zaobserwowano również dla frakcji HPON (27,82 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO) i HPOB (15,07 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). Udział pozostałych frakcji w tworzeniu się MBAA był stosunkowo niższy i wynosił od 6,59 do 8,46 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. W przypadku próbki z ZUW Raba dominującymi frakcjami biorącymi udział w tworzeniu się MBAA były frakcje HPON i HPOB, dla których MBAA-PT wyniósł odpowiednio 31,52 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO i 31,52 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Potencjał tworzenia się MBAA dla pozostałych frakcji wydzielonych z próbki wody z ZUW Raba wynosił od 10,01 (dla frakcji HPIN) do 15,43 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO (HPIB). Brom chętniej niż chlor partycypuje w tworzeniu się reakcji ze związkami organicznymi, tak więc zawartość bromków w wodzie sprzyja powstawaniu w pierwszej kolejności bromo- i bromochloropochodnych produktów ubocznych chlorowania [28]. Pomierzone stężenia bromków nie korelują z MBAA-PT, więc należy przypuszczać, że na tworzenie się kwasu MBAA ma wpływ bardziej natura chemiczna materii organicznej niż dostępność jonów bromkowych.

3.2.3. Potencjał tworzenia się DCAA

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się DCAA (DCAA-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 5.



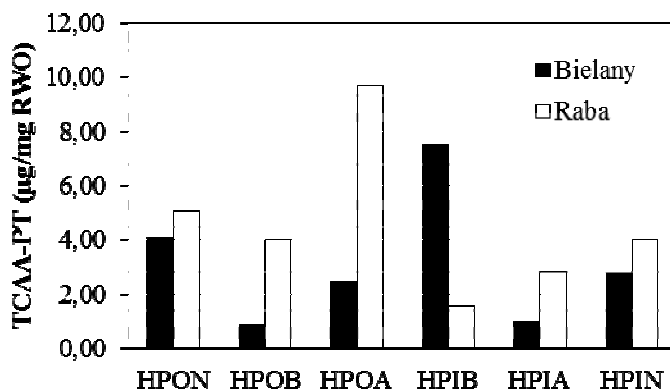
Rys. 5. Potencjał tworzenia się DCAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 5. DCAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Potencjał tworzenia się DCAA wynosił od około 1 do 11 µg/mg RWO. Najbardziej reaktywne w próbce wody z ZUW Bielany była frakcja HPON (10,83 µg/mg RWO) i HPIB (9,73 µg/mg RWO). DCAA-PT dla pozostałych frakcji był niski i wynosił od 1,11 µg/mg RWO dla frakcji HPIA do 4,59 µg/mg RWO dla HPIN. W przypadku próbki z ZUW Raba najbardziej reaktywną w stosunku do tworzenia się DCAA okazała się frakcja HPON (8,62 µg/mg RWO). Stosunkowo duży potencjał tworzenia się DCAA zaobserwowano również dla frakcji HPOB (6,42 µg/mg RWO), HPOA (6,43 µg/mg RWO) oraz HPIN (6,58 µg/mg RWO). Najmniejszy udział w tworzeniu się DCAA w przypadku próbki z ZUW Raba miała frakcja HPIA (3,41 µg/mg RWO).

3.2.4. Potencjał tworzenia się TCAA

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



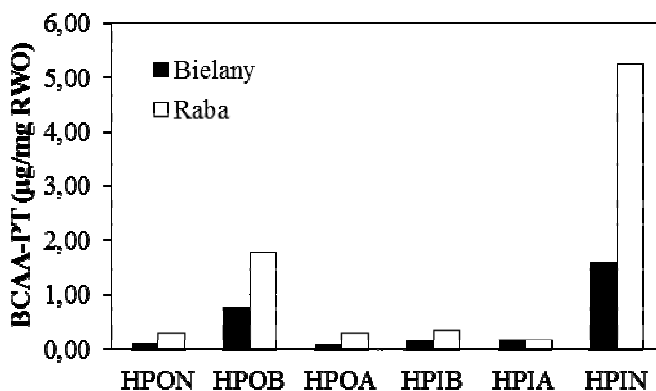
Rys. 6. Potencjał tworzenia się TCAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 6. TCAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

W przypadku próbki wody z ZUW Bielany najbardziej reaktywną okazała się frakcja HPIB (7,54 µg/mg RWO) w stosunku do tworzenia się TCAA. Stosunkowo duży potencjał tworzenia się TCAA zaobserwowano również dla frakcji HPON (4,08 µg/mg RWO), HPOA (2,48 µg/mg RWO) oraz HPIN (2,82 µg/mg RWO). Udział frakcji HPOB i HPIA był najniższy, TCAA-PT dla tych frakcji wynosił odpowiednio 0,88 µg/mg RWO i 1,00 µg/mg RWO. W przypadku próbki wody z ZUW Raba największy potencjał tworzenia się TCAA uzyskano dla frakcji HPOA (9,70 µg/mg RWO), TCAA-PT dla pozostałych frakcji wynosił: 5,08 µg/mg RWO dla frakcji HPON; 4,02 µg/mg RWO dla HPOB; 4,03 µg/mg RWO dla HPIN; 2,86 µg/mg RWO dla HPIA i 1,55 µg/mg RWO dla HPIB.

3.2.5. Potencjał tworzenia się BCAA

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



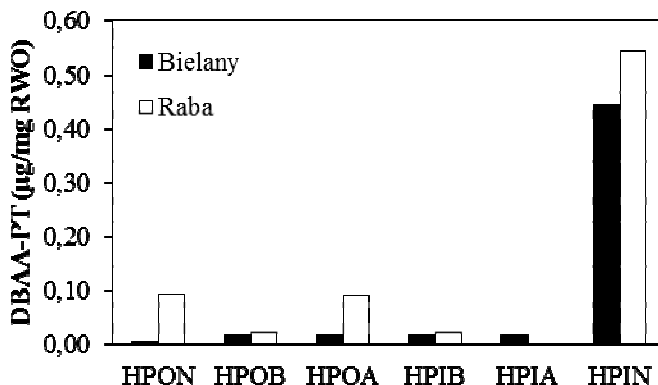
Rys. 7. Potencjał tworzenia się BCAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 7. BCAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

W przypadku tworzeniu się kwasu BCAA, zarówno w przypadku próbki wody z ZUW Bielany, jak i ZUW Raba najbardziej reaktywnymi frakcjami były frakcje HPOB i HPIN. BCAA-PT dla frakcji HPIN był najwyższy i wyniósł 1,58 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO w przypadku próbki z ZUW Bielany i 5,23 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO dla próbki z ZUW Raba. W przypadku frakcji HPOB potencjał tworzenia BCAA był niższy i wyniósł 0,75 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO i 1,76 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO odpowiednio dla próbki z ZUW Bielany i ZUW Raba. Pozostałe frakcje wykazały się bardzo małą reaktywnością w stosunku do tworzenia się BCAA, potencjał tworzenia się tego związku wynosił od 0,07 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO do 0,33 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Pomimo wyższego stężenia węgla organicznego i bromków w wodzie z ZUW Bielany uzyskane BCAA-PT były wyższe dla wody z ZUW Raba, tak więc jakość materii organicznej ma duże znaczenie w przypadku formowania się BCAA.

3.2.6. Potencjał tworzenia się DBAA

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się DBAA (DBAA-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 8.



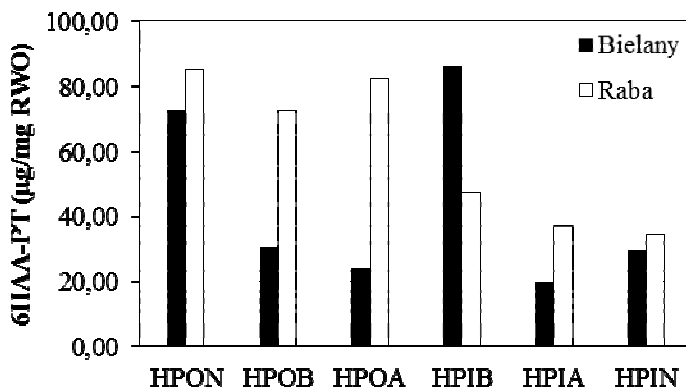
Rys. 8. Potencjał tworzenia się DBAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 8. DBAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Podobnie jak w przypadku formowania się BCAA największą reaktywnością w stosunku do tworzenia się DBAA w próbkach pobranych z obydwu rozpatrywanych obiektów charakteryzowała się frakcja HPIN. DBAA-PT dla tej frakcji wyniósł 0,44 µg/mg RWO dla wody z ZUW Bielany i 0,54 µg/mg RWO z ZUW Raba. W przypadku wody z ZUW Raba zaobserwowano stosunkowo wysokie (choć niewielkie) potencjały tworzenia się DBAA w przypadku frakcji HPOB i HPOA (0,09 µg/mg RWO). Pozostałe frakcje właściwie nie brały udziału w tworzeniu się DBAA, wartości DBAA-PT wahały się w granicach od 0,00 do 0,02 µg/mg RWO. Podobnie jak w przypadku BCAA pomimo wyższego stężenia bromków w wodzie z ZUW Bielany uzyskane DBAA-PT były wyższe dla wody z ZUW Raba, tak więc w przypadku DBAA również rodzaj związków tworzących NMO ma duży wpływ na potencjał formowania się tego związku.

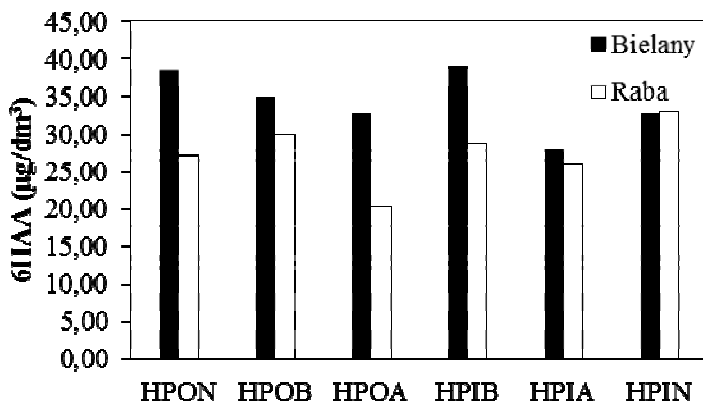
3.2.7. Potencjał tworzenia się 6HAA

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy sześciu rozpatrywanych HAA (6HAA-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 9, natomiast na rys. 10 przedstawiono pomierzone stężenie sumy wszystkich analizowanych związków.



Rys. 9. Potencjał tworzenia się 6HAA organicznych frakcji wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 9. 6HAA formation potential of organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba



Rys. 10. Stężenie 6HAA we frakcjach wody z ZUW Bielany i ZUW Raba

Fig. 10. 6HAA concentration in organic fractions of water from ZUW Bielany and ZUW Raba

Jak można zaobserwować na rys. 9 i rys. 10 pomimo wyższych stężeń 6HAA pomierzonych we frakcjach po rozdziale próbki wody z ZUW Bielany (27,75-39,03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla próbki wody z ZUW Bielany i 20,32-27,53 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla próbki wody z ZUW Raba) potencjał tworzenia się 6HAA był wyższy dla wszystkich frakcji oprócz frakcji HPIB w wodzie z ZUW Raba. W przypadku wody z Bielan najbardziej reaktywne w stosunku do tworzenia się kwasów halogenooctowych okazały się frakcje HPIB (85,91 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO) i HPON (72,46 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). 6HAA-PT w przypadku wody z ZUW Raba osiągnęła najwyższe wartości w przypadku trzech frakcji: HPON, HPOA i HPOB. Potencjał tworzenia się 6HAA dla tych frakcji wyniósł odpowiednio 85,03 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO; 82,58 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO i 72,78 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Woda z ZUW Bielany charakteryzowała się wyższym stężeniem węgla organicznego i bromków, jednak w przypadku większości frakcji potencjał tworzenia się 6HAA był wyższy dla frakcji materii organicznej z wody z ZUW Raba. Natura chemiczna związków organicznych może mieć zatem duży wpływ na potencjał formowania się HAA. Podobne badania innych autorów potwierdzają udział w tworzeniu się HAA wytypowanych frakcji. Badania Kanokkantapong'a i in. [10] prowadzone na wodzie zasilającej miasto Bangkok w wodę pitną wykazały duży udział frakcji HPOB i HPIB w formowaniu się HAA. W innych badaniach tych samych autorów [9] udowodniono dużą reaktywność frakcji HPIN i HPOA w tworzeniu się kwasów halogenooctowych.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły wytypować główne prekursorzy tworzenia się kwasów halogenooctowych w krakowskiej sieci wodociągowej zasilanej wodą z ZUW Raba i ZUW Bielany. Analiza węgla organicznego w rozfrakcjonowanych próbkach wody pozwoliła stwierdzić, że woda z ZUW Bielany charakteryzowała się większą zawartością frakcji hydrofobowych (ponad 52%), z dominującą frakcją hydrofobowych kwasów (25%), do której należą kwasy humusowe. Woda z ZUW Raba w swoim składzie zawierała natomiast większość związków hydrofilowych (71%), a dominującą frakcją była frakcja hydrofilowych związków obojętnych (30%), do których zalicza się między innymi aldehydy powstające podczas ozonowania wody.

Pomimo wyższych stężeń kwasów halogenooctowych, wyższej zawartości bromków oraz węgla organicznego w wodzie z ZUW Bielany, materia organiczna zawarta w wodzie z ZUW Raba charakteryzowała się większym potencjałem tworzenia się kwasów halogenooctowych. W tworzeniu się kwasu monochloro-, monobromo-, dichloro- i trichlorooctowego brały udział praktycznie wszystkie analizowane frakcje związków organicznych, zarówno w próbce wody z ZUW Bielany, jak i ZUW Raba. W przypadku tworzenia się kwasu monochlorooctowego najbardziej reaktywnymi okazały się hydrofobowe związki obojętne i hydrofilowe zasady w próbce z ZUW Bielany i hydrofobowe kwasy i związki obojętne oraz hydrofobowe i hydrofilowe związki zasadowe w wodzie z ZUW Raba. Kwas monobromooctowy tworzony był przede wszystkim przez hydrofilowe zasady i hydrofobowe związki obojętne w próbce wody z ZUW Bielany i hydrofobowe zasady i związki obojętne z ZUW Raba. Prekursorami tworzenia się kwasu dichlorooctowego i trichlorooctowego w próbce wody z ZUW Bielany, podobnie jak w przypadku kwasów mono- i dichlorooctowych, były głównie frakcje hydrofobowe obojętne i hydrofilowe zasady, natomiast w tworzeniu się kwasu di- i trichlorooctowego w próbce wody z ZUW Raba brały duży udział związki hydrofobowe i hydrofilowe związki obojętne.

Kwas bromochlorooctowy tworzony był w próbce wody z ZUW Raba i ZUW Bielany przez hydrofobowe zasady i hydrofilowe związki obojętne, inne frakcje praktycznie nie brały udziału w formowaniu się tego związku. W przypadku analizy potencjału tworzenia się kwasu dibromooctowego również stwierdzono duży udział hydrofilowych związków obojętnych w formowaniu się tego kwasu zarówno w próbce wody z ZUW Bielany, jak i ZUW Raba. W tworzeniu się kwasu dibromooctowego w próbce wody z ZUW Raba zaobserwowano również udział hydrofobowych związków obojętnych i hydrofobowych kwasów.

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

Bibliografia

- [1] Agus E., Voutchkov, N., and Sedlak, D. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. *Desalination*, 2009, 237, 214-237
- [2] 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
- [3] Dąbrowska, A., and Nawrocki, J. Powstawanie aldehydów pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w uzdatnianiu wody. *Ochrona Środowiska*, 2003, 25(3), 54-56
- [4] Dojlido, J., and Zbieć, E. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks. *Water Research*, 1999, 33(14), 3111-3119
- [5] Golfinopoulos, S., and Nikolaou, A. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination*, 2005, 176, 13-24
- [6] Gumińska, A., Kłos, M., and Pawłowska, A. Disinfection byproducts precursors removal from DAM Reservoir Water. *Archives of Environmental Protection*, 2010, 36(3), 39-50
- [7] Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C., and Nieuwenhuijsen, M. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research*, 2009, 43, 3009-3018
- [8] Jung, C., and Son, H. The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water, *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, 25(4), 714-720
- [9] Kanokkantapong, V., Marhaba, T., Panyapinyophol, B., and Pavasant, P. FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B136 188-196

- [10] 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
- [11] Kucharski, M. Analiza zmian ilości ubocznych produktów chlorowania i ozonowania w wodzie wodociągowej w Białymstoku. *Ochrona Środowiska*, 2011, 33(3), 47–51
- [12] Leenheer, J. and Croué, J-P.. Peer Reviewed: Aquatic organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(1), 18A–26A
- [13] 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
- [14] Marhaba, T., Pu, Y., and Bengraine, K. Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B101, 43–53.
- [15] 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.
- [16] Nawrocki, J. Uzdatanianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Część 1. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [17] Nikolaou A., Golfinopoulos, S., Kostopoulou, M., and Lekkas, T. Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification–GC–ECD method, *Water Research*, 2002, 36, 1089–1094
- [18] Nikolaou A., Golfinopoulos, S., Rizzo, L., Lofrano, G., Lekkas, T., and Belgiorno, V. Optimalization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy. *Desalination*, 2005, 176, 25–36
- [19] 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
- [20] Qi, Y., Shang, C., and Lo, I. Formation of haloacetic acids during monochloramination. *Water Research*, 2004, 38, 2375–2383
- [21] 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.
- [22] 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
- [23] 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

- [24] 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
- [25] USEPA. *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington: USEPA, , 2011
- [26] Villanueva, C., Kogevinas, M., and Grimalt, J. Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources, *Water Research*, 2003, 37, 953-958
- [27] 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
- [28] WHO. *Environmental Health Criteria 216. Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva: World Health Organization, 2000
- [29] WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality. First addendum to third edition. Volume 1 – Recommendations*. Geneva: World Health Organization, 2008
- [30] Włodyka-Bergier, A. and Bergier, T. Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa. *Ochrona Środowiska*, 2011, 33(3), 29-33
- [31] 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
- [32] Włodyka-Bergier, A. and Bergier, T. The influence of organic matter quality on the potential of volatile organic water chlorination products formation. *Archives of Environmental Protection*, 2011, 37(4), 25-35
- [33] Włodyka-Bergier, A. and Bergier, T. The Occurrence of Haloacetic Acids in Krakow Water Distribution System. *Archives of Environmental Protection*, 2011, 37(3), 21-29

