

**Agnieszka WŁODYKA-BERGIER, Tomasz BERGIER,  
Małgorzata KOT**

*Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska  
Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska  
AGH w Krakowie*

## **POTENCJAŁ TWORZENIA SIĘ LOTNYCH HALOGENOWYCH PRODUKTÓW UBOCZNYCH CHLOROWANIA WODY W KRAKOWSKICH SIECIACH WODOCIĄGOWYCH „RABA” I „BIELANY”**

**VOLATILE HALOGENATED CHLORINATION BY-PRODUCTS  
FORMATION POTENTIAL IN KRAKOW WATER DISTRIBUTION  
SYSTEMS „RABA” AND „BIELANY”**

*The goal of the article is to assess the influence of following factors: water quality, the distance to the water treatment plant (contact time), pH and temperature on the formation potential of the wide group of volatile halogenated disinfection by-products in Krakow water distribution systems. Trihalomethanes, haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and chloral hydrate were analyzed. Since February 2011 to March 2012 the samples were taken from the endings of two selected water distribution networks in Krakow. The first one is supplied by water treatment plant Raba, and second one by Bielany plant. These systems differ in raw water quality, water treatment processes and the size of water network, however chlorination is applied in both plants to disinfect water. Each month 5 water samples were taken from the distribution system supplied by Bielany plant, and 6 from Raba system. Thus totally 154 (84 from Raba system and 70 from Bielany one) water samples were taken and analyzed to determine the concentration of 12 disinfection by-products. These results were used to assess the influence of the above mentioned factors on the formation potential of the volatile chlorination by-products in both analyzed water distribution systems.*

### **1. Wprowadzenie**

Podczas chlorowania wody powstają setki związków, które są produktami reakcji materii organicznej z chlorem i nazywane są produktami ubocznymi chlorowania czy dezynfekcji [9], [6], [19]. Wiele produktów ubocznych dezynfekcji zostało rozpoznanych i opisanych w literaturze, natomiast ponad połowa spośród nich nie została dotych-

czas zidentyfikowana [6], a tylko niewielka część z nich jest oznaczana podczas rutynowego monitoringu wody pitnej. Powstawanie produktów ubocznych jest nieodłącznym elementem dezynfekcji wody, ponieważ powstają one w wyniku reakcji chloru z naturalną materią organiczną (NMO), która pozostaje w wodzie nawet po zaawansowanych procesach jej oczyszczania. Reakcję powstawania produktów ubocznych dezynfekcji (DBPs – z ang. *disinfection by-products*) podczas chlorowania można przedstawić równaniem:



Stosowanie do dezynfekcji wody chloru wiąże się z powstawaniem nie tylko związków chloroorganicznych, ale również bromo- i chlorobromoorganicznych. Brom chętniej reaguje ze związkami organicznymi, tak więc zawartość bromków w wodzie sprzyja powstawaniu w pierwszej kolejności bromo- i bromochloropochodnych produktów ubocznych chlorowania [27]. Biorąc pod uwagę ilość halogenów dołączonych do związku organicznego, wśród produktów ubocznych dezynfekcji wyróżnia się najczęściej związki mono-, di- i trihalogenowe [1].

Pośród wszystkich poznanych DBPs największą grupę, pod względem ich stężenia w stosunku do pozostałych formowanych podczas chlorowania produktów ubocznych, stanowią trihalometany (THM). Proces tworzenia się tych związków jest również najlepiej poznany, ponieważ ich istnienie zostało odkryte prawie 40 lat temu przez Rook'a [18]. Również fakt, że ich stężenia w wodzie pitnej są regulowane przepisami prawa w wielu krajach [17], [29], [24], przyspieszył prace nad poznaniem dynamiki ich powstawania i co za tym idzie ograniczania w wodzie pitnej. Drugą ważną grupą DBPs są kwasy halogenooctowe, których szkodliwość dla zdrowia została udowodniona [16], a ich powstawanie jest nieodłączną częścią tworzenia się THM [31]. Haloacetaldehydy stanowią kolejną (pod względem ilości) grupę związków spośród poznanych DBPs, wśród których wodzian chloralu (CH – z ang. *chloral hydrate*) jest najczęściej oznaczany i opisywany w literaturze [14], [4], [3], [8]. Wśród produktów ubocznych chlorowania rozpoznano również takie związki organiczne jak halogenoacetonitryle (HAN), halogenoketony (HK), halonitrometany, w tym chloropikrynę (CP), chlorofenole i in. [9], [14].

Produkty uboczne dezynfekcji dzieli się na większe grupy odpowiadające ich właściwościom fizycznym lub chemicznym. Uboczne produkty chlorowania najczęściej przyjęło się dzielić na nietlotne produkty uboczne chlorowania, do których zalicza się kwasy halogenooctowe i lotne produkty uboczne dezynfekcji (VCBPs – z ang. *volatile chlorination by-products*), wśród których wymienia się: THM, HAN, HK, CH, CP [14], [10].

Ostatnio coraz częściej spotyka się wydzielenie spośród produktów ubocznych chlorowania produktów ubocznych dezynfekcji zawierających azot (N-DBPs – z ang. *nitrogen-containing disinfection by-products*). Wiąże się to z udowodnioną większą szkodliwością dla zdrowia takich produktów ubocznych [16]. Do grupy N-DBPs zalicza się m. in. HAN, halonitrometany, halogenoacetamidy, a także niehalogenowe N-DBPs np. N-nitrosodimetyloaminę (NDMA) [22], [13].

Ze względu na właściwości fizyczne, lotne halogenowe związki organiczne mogą przedostawać się do organizmu człowieka nie tylko w wyniku spożycia chlorowanej wody, ale również podczas kąpieli mogą być absorbowane przez skórę, a ich opary mogą być wdychane. Inhalacja i kontakt przez skórę podczas kąpieli przyczyniają się w 30–50% do ogólnego narażenia na wywołanie nowotworów [2]. THM oddziałują mutagenie i kancerogenie na ludzi i zwierzęta, mogą powodować ryzyko wystąpienia raka pęcherza i wad układu rozrodczego [5], [25]. W badaniach przeprowadzonych na

myszach, trichloroacetonitryl, dichloroacetonitryl, bromochloroacetonitryl, dibromoacetonitryl, 1,1-dichloropropanon i 1,1,1-trichloropropanon okazały się rakotwórcze i mutagenne, a w przypadku dichloroacetonitrylu udowodniono działanie mutagenne w testach na bakteriach [15], [27]. Najważniejszym ostrym toksycznym działaniem wodzianu chlorału u ludzi są zaburzenia rytmu serca, natomiast w doświadczeniach na zwierzętach, podawanie wodzianu chlorału samcom szczurów powodowało martwicę wątroby [27]. Badania wykazały, że halogenonitrometany są jedną z najbardziej cytotoksycznych i genotoksycznych grup produktów ubocznych [7]. Ze względu na szybką umieralność zwierząt doświadczalnych, nie jest możliwe określenie rakotwórczości chloropikryny [16], [27], jednak wiadomo, że opary chloropikryny działają silnie drażniąco na błony śluzowe oczu i dróg oddechowych [29].

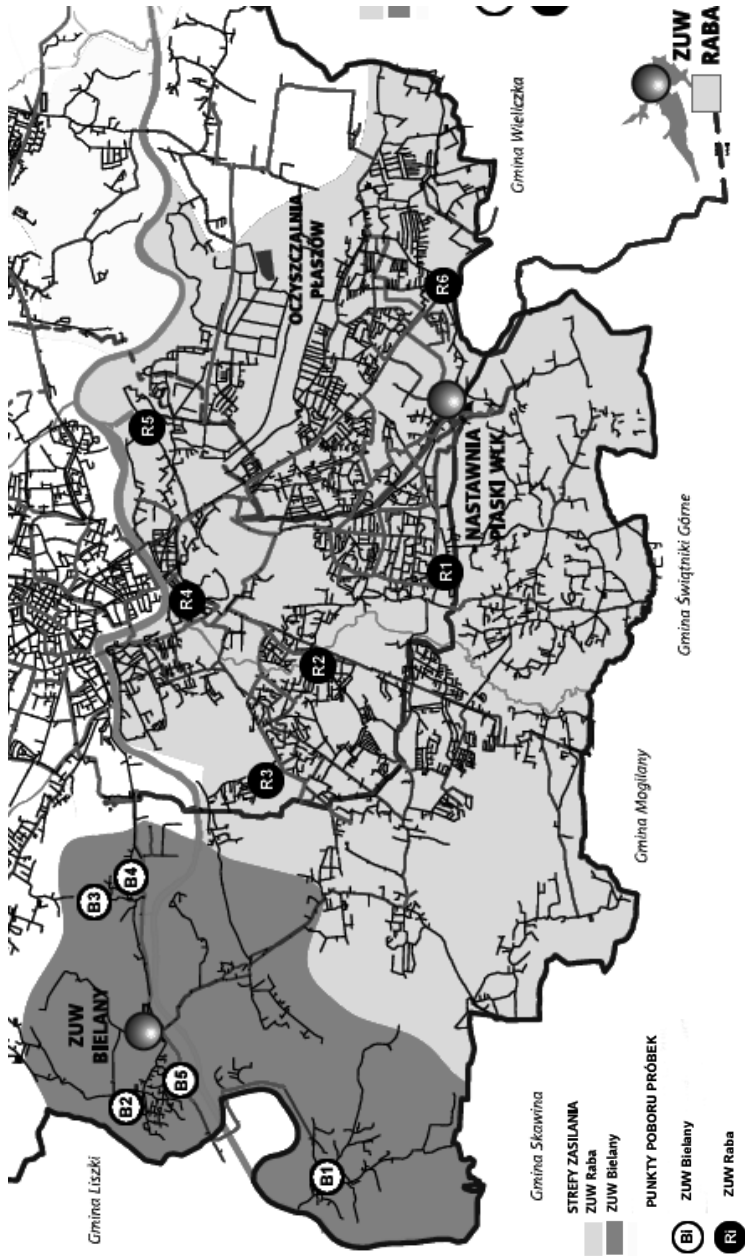
Ilość produktów ubocznych chlorowania dostarczonych z wodą do konsumenta zależy od wielu czynników: jakości wody poddawanej chlorowaniu, dawki chloru, ale także od warunków jakie panują w sieci (temperatura, odczyn) oraz od długości sieci, co koreluje z czasem kontaktu materii organicznej i innych związków wody z dezynfektantem.

W ramach badań, których wyniki przedstawiono poniżej, przeanalizowano potencjał tworzenia się w sieciach wodociągowych lotnych halogenowych produktów ubocznych chlorowania wody z grupy THM (trichlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan), z grupy HAN (trichloroacetonitryl, dichloroacetonitryl, bromochloroacetonitryl, dibromoacetonitryl), CH i CP.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Punkty poboru próbek wody

Do badań nad lotnymi produktami ubocznymi chlorowania wody wytypowano 5 punktów w sieci dystrybucji ZUW Bielany (B1–B5) i 6 punktów ZUW Raba (R1–R6). Woda w sieci miasta Krakowa jest systemem połączonym, w którym woda – zależnie od zapotrzebowania – może trafiać z różnych ZUW. Dlatego dobór punktów poboru próbek był konsultowany z Centralnym Laboratorium MPWiK, w celu uniknięcia przypadku poboru wód „mieszanych”. Dobór punktów uwzględniał również różną odległość od poszczególnych Zakładów, jednak w celu jak najdokładniejszego oszacowania czasu kontaktu wody z dezynfektantem, starano się wybrać punkty jak najbliżej sieci magistralnej lub rurociągów o większych średnicach. Na rysunku 1 przedstawiono rozmieszczenie punktów poboru próbek.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru wody z sieci zasilanych (na podstawie [12])

Fig. 1. Water sampling points location (based on [12])

## 2.2. Pobór próbek wody

Próbki pobierano przez 14 miesięcy w okresie od lutego 2011 r. do marca 2012 r.. Z obszaru zasilanego przez ZUW Bielany w każdym miesiącu pobierano 5 próbek wody do analiz i 6 z ZUW Raba. Sumarycznie, w całym okresie badań, pobrano i przeanalizowano na obecność 12 produktów ubocznych 154 próbki wody (84 z systemu dystrybucji wody ZUW Raba i 70 z sieci ZUW Bielany). W każdym miesiącu pobierano dodatkowo wodę bezpośrednio z Zakładów Uzdatniania Wody. Tak więc w celu określenia dynamiki tworzenia się VCBPs w wytypowanych systemach dystrybucji wody pobierano dwa rodzaje próbek:

- próbki z ZUW przed procesem chlorowania, ale po wszystkich procesach uzdatniania wody, w celu określenia jakości wody przed chlorowaniem,
- próbki z końcówek sieci analizowanych systemów dystrybucji, w celu określenia zawartości lotnych produktów chlorowania wody.

Próbki w ZUW pobierano do butelek o pojemności 2 dm<sup>3</sup> i przechowywano przed analizą w temperaturze 4°C (nie dłużej niż 24 h). W próbkach tych mierzono rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), UV<sub>254</sub>, zawartość bromków, związków azotu oraz pH. Po procesie dezynfekcji w wodzie kierowanej do systemu dystrybucji odczytywano dawki chloru.

Próbki z końcówek sieci pobierano do 250 cm<sup>3</sup> butelek z ciemnego szkła z silikonową uszczelką pokrytą warstwą PTFE. Butelki były napełniane dopiero po „spuszczeniu” przez kilka minut wody z rur, aż do momentu ustalenia się stałej temperatury strumienia wody. Butelki były ostrożnie napełniane do pełna wodą, tak aby nie zostawić pęcherzyków powietrza i nie wypłukać wcześniej odważonego dechloratora. Na miejscu mierzono temperaturę i pH wody. Po pobraniu, próbki były przewożone do Laboratorium Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH, gdzie od razu następowała ekstrakcja i analiza produktów ubocznych chlorowania. Próbki nie były przechowywane.

## 2.3. Metody analityczne

VCBPs 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 związki (THM, HAN, HK, CH i CP) ekstrahowano z próbki wody przy pomocy MTBE (eter metylowo-tert-butyłowy) 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>.

RWO 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 rozpuszczonego azotu organicznego (RAO) 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>.

Pomiaru pH dokonywano metodą elektrometryczną zgodnie z PN-90/C-04540/01, a temperaturę zgodnie z PN-77/C-04584.

### 3. Wyniki

Wyniki jakości wody pobranej z ZUW Raba i ZUW Bielany zostały przedstawione w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 zebrano statystyczne dane opisujące zawartość poszczególnych VCBPs oraz pH i temperaturę w systemach dystrybucji wody zaopatrywanych przez ZUW Raba i ZUW Bielany.

Tab. 1. Jakość wody w Zakładach Uzdatniania Wody Raba i Bielany

Tab. 1. Water quality in Water Treatment Plants Raba and Bielany

Parametr	Jednostka	Ilość próbek	Poziomy stężenie			
			średnia	min	max	mediana
<b>ZUW Raba</b>						
RWO	mg/dm <sup>3</sup>	14	2,1	1,1	3,7	1,7
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	14	0,096	0,048	0,135	0,105
SUVA <sub>254</sub>	dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>	14	5,229	1,814	9,595	4,710
Br <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,3	0,2	0,4	0,3
Cl <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,8	0,7	1,1	0,8
RAO	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,11	0,02	0,31	0,07
NO <sub>3</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	1,10	0,58	1,78	1,15
NO <sub>2</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,003	ppo <sup>1</sup>	0,012	ppo <sup>1</sup>
NH <sub>4</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,02	ppo <sup>1</sup>	0,06	0,01
<b>ZUW Bielany</b>						
RWO	mg/dm <sup>3</sup>	14	3,2	1,5	6,0	3,1
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	14	0,245	0,180	0,365	0,224
SUVA <sub>254</sub>	dm <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>	14	8,327	4,941	15,234	7,829
Br <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,6	0,4	0,8	0,6
Cl <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	14	1,8	1,6	2,3	1,7
RAO	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,18	0,02	0,53	0,11
NO <sub>3</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	3,00	2,29	3,66	2,95
NO <sub>2</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	ppo <sup>1</sup>	ppo <sup>1</sup>	0,005	ppo <sup>1</sup>
NH <sub>4</sub> -N	mg/dm <sup>3</sup>	14	0,03	ppo <sup>1</sup>	0,10	0,02

<sup>1</sup> ppo – poniżej poziomu oznaczalności

Tab. 2. Jakość wody w systemach dystrybucji wody Raba i Bielany

Tab. 2. Water quality in water distribution systems Raba and Bielany

Parametr	Jednostka	Ilość próbek	Poziomy stężenie			
			średnia	min	max	mediana
<b>system dystrybucji Raba</b>						
ΣTHM	μg/dm <sup>3</sup>	84	21,0	6,53	55,23	17,26
ΣHAN	μg/dm <sup>3</sup>	84	2,29	0,40	8,86	1,46
ΣHK	μg/dm <sup>3</sup>	84	3,72	ppo <sup>1</sup>	13,88	2,82
CH	μg/dm <sup>3</sup>	84	2,71	0,34	6,74	2,53
CP	μg/dm <sup>3</sup>	84	0,08	ppo <sup>1</sup>	0,43	0,04
pH	-	84	7,97	7,60	8,23	8,00
T	°C	84	13,5	0,5	22,0	15,0
<b>system dystrybucji Bielany</b>						
ΣTHM	μg/dm <sup>3</sup>	70	17,64	3,54	36,73	15,60
ΣHAN	μg/dm <sup>3</sup>	70	2,40	ppo <sup>1</sup>	13,05	1,10
ΣHK	μg/dm <sup>3</sup>	70	3,18	ppo <sup>1</sup>	9,21	2,61
CH	μg/dm <sup>3</sup>	70	2,08	ppo <sup>1</sup>	8,55	1,23
CP	μg/dm <sup>3</sup>	70	0,10	ppo <sup>1</sup>	0,54	0,06
pH	-	70	7,56	7,40	7,79	7,57
T	°C	70	13,0	0,5	24,0	14,5

<sup>1</sup> ppo – poniżej poziomu oznaczalności

## 4. Dyskusja wyników

Do oceny zależności pomiędzy poszczególnymi VCBPs a parametrami wody wykorzystano korelację Pearsona. Jako zmienne losowe przyjęto:

- wyniki analiz ΣTHM, ΣHAN, ΣHK, CH i CP z 84 próbek pobranych w 14 miesięcznym okresie badań z systemu dystrybucji ZUW Raba i 70 próbek pobranych z sieci ZUW Bielany;
- parametry wody poddanej chlorowaniu i warunków dystrybucji wody:
  - wyniki analiz RWO, Br<sup>-</sup>, UV<sub>254</sub>, SUVA, RAO, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, TN w wodzie surowej pobranej z ZUW Raba i ZUW Bielany;
  - dawki chloru podanej przez ZUW Raba i ZUW Bielany;
  - wyniki analiz pH i temperatury w wodzie na końcówkach sieci;
  - czas dystrybucji wody w sieci, wyliczony na podstawie wyznaczonych odległości od ZUW-ów przy pomocy programu EPANET.

Korelacje pomiędzy VCBPs w systemach dystrybucji ZUW Raba i ZUW Bielany analizowane były oddzielnie. Uzyskane wartości współczynników korelacji dla poszczególnych par produkt uboczny – parametr wody posłużyły do stworzenia macierzy korelacji dla systemu ZUW Raba i sieci ZUW Bielany. Macierze korelacji pomiędzy VCBPs a parametrami wody przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Macierz korelacji pomiędzy VCBPs i parametrami wody

Tab. 3. The correlation matrix for water quality and volatile chlorination by-products

	$\Sigma$ THM	$\Sigma$ HAN	$\Sigma$ HK	CH	CP
<b>ZUW Raba</b>					
<b>RWO</b>	0,451 <sup>1</sup>	<b>0,610<sup>1</sup></b>	0,100	0,149	-0,054
<b>Br<sup>-</sup></b>	0,040	0,256 <sup>2</sup>	0,194	-0,034	-0,047
<b>UV<sub>254</sub></b>	<b>-0,595<sup>1</sup></b>	-0,347 <sup>1</sup>	0,280 <sup>1</sup>	-0,212	0,114
<b>SUVA</b>	<b>-0,576<sup>1</sup></b>	<b>-0,508<sup>1</sup></b>	0,165	-0,232 <sup>2</sup>	0,130
<b>RAO</b>	-0,318 <sup>1</sup>	-0,200	0,300 <sup>1</sup>	0,140	<b>0,280<sup>1</sup></b>
<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	-0,008	0,009	0,196	-0,050	0,137
<b>NO<sub>2</sub>-N</b>	<b>0,812<sup>1</sup></b>	<b>0,559<sup>1</sup></b>	-0,222 <sup>2</sup>	0,145	-0,152
<b>NO<sub>3</sub>-N</b>	-0,007	0,083	-0,417 <sup>1</sup>	-0,483 <sup>1</sup>	-0,312 <sup>1</sup>
<b>TN</b>	-0,075	0,042	-0,335 <sup>1</sup>	-0,449 <sup>1</sup>	-0,237 <sup>2</sup>
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>0,611<sup>1</sup></b>	0,316 <sup>1</sup>	-0,340 <sup>1</sup>	0,009	-0,136
<b>pH</b>	0,204	0,011	0,138	0,159	0,019
<b>Temp.</b>	<b>0,529<sup>1</sup></b>	0,108	-0,048	<b>0,252</b>	0,011
<b>czas</b>	0,053	-0,048	0,067	-0,119	0,125
<b>ZUW Bielany</b>					
<b>RWO</b>	0,162	0,335 <sup>1</sup>	-0,007	-0,292 <sup>2</sup>	-0,234
<b>Br<sup>-</sup></b>	0,144	-0,299 <sup>2</sup>	-0,030	-0,092	-0,075
<b>UV<sub>254</sub></b>	-0,047	0,075	-0,189	-0,465 <sup>1</sup>	-0,253 <sup>2</sup>
<b>SUVA</b>	-0,093	-0,318 <sup>1</sup>	0,029	0,013	0,143
<b>RAO</b>	-0,220	-0,261 <sup>2</sup>	-0,047	0,323 <sup>1</sup>	0,420 <sup>1</sup>
<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	0,064	-0,024	0,287 <sup>2</sup>	-0,132	-0,276 <sup>2</sup>
<b>NO<sub>2</sub>-N</b>	-0,314 <sup>1</sup>	-0,199	-0,257 <sup>2</sup>	-0,325 <sup>1</sup>	-0,002
<b>NO<sub>3</sub>-N</b>	-0,081	0,125	0,148	-0,158	-0,189
<b>TN</b>	-0,164	0,014	0,153	-0,039	-0,043
<b>Cl<sub>2</sub></b>	0,470 <sup>1</sup>	0,497 <sup>1</sup>	-0,054	-0,247 <sup>2</sup>	-0,133
<b>pH</b>	0,130	0,001	0,253 <sup>2</sup>	<b>0,539<sup>1</sup></b>	0,495 <sup>1</sup>
<b>Temp.</b>	0,146	0,083	-0,012	0,183	-0,167
<b>czas</b>	0,268 <sup>2</sup>	-0,001	0,111	-0,015	-0,003

Czcionką pogrubioną zaznaczono silne korelacje ( $r > 0,5$ ), zwykłą czcionką korelacje umiarkowane ( $0,2 < r < 0,5$ ), kolorem szarym korelacje słabe ( $r < 0,2$ )

<sup>1</sup> korelacja z prawdopodobieństwem  $p < 0,01$

<sup>2</sup> korelacja z prawdopodobieństwem  $p < 0,05$



#### 4.1. Wpływ jakości wody przed wprowadzeniem do sieci dystrybucji

Analizując statystyczne zależności pomiędzy stężeniem VCBPs a parametrami wody w systemach dystrybucji wody ZUW Raba i ZUW Bielany zaobserwowano statystycznie istotne ( $p < 0,01$ ) silne korelacje pomiędzy:  $\text{NO}_2\text{-N}$  i  $\Sigma\text{THM}$  (współczynnik korelacji 0,812),  $\text{NO}_2\text{-N}$  i  $\Sigma\text{HAN}$  (0,559) w sieci ZUW Raba. Obecność jonów  $\text{NO}_2^-$  podczas chlorowania kwasów humusowych może powodować nitrację tych związków i przekształcenie ich w prekursorzy N-DBPs [20]. W przypadku wody zasilającej system dystrybucji ZUW Raba, jony  $\text{NO}_2^-$  miały wpływ na formowanie się HAN, ale także THM. W systemie ZUW Bielany takich korelacji nie zaobserwowano. W systemie dystrybucji ZUW Raba zaobserwowano również silną korelację tworzenia się  $\Sigma\text{THM}$  z dawką chloru – współczynnik korelacji wynosił 0,611. W systemie dystrybucji ZUW Bielany również zaobserwowano umiarkowaną korelację pomiędzy dawką chloru a  $\Sigma\text{THM}$  (0,470). Wyniki te potwierdzają szereg doniesień literaturowych wpływu temperatury i dawki chloru na dynamikę tworzenia się THM [21], [30], [28]. Współczynniki korelacji Pearson'a uzyskane w podobnych badaniach innych autorów dla  $\Sigma\text{THM}$  i dawki chloru wynosiły od 0,329 [26] do 0,968 [23].

W systemie dystrybucji wody ZUW Raba zaobserwowano również silne, statystycznie istotne zależności pomiędzy stężeniem RWO i  $\Sigma\text{HAN}$  (0,610) oraz umiarkowaną korelację pomiędzy RWO i  $\Sigma\text{THM}$  (0,451). Dla wody pobranej z systemu dystrybucji ZUW Bielany dla RWO i  $\Sigma\text{HAN}$  uzyskano umiarkowaną korelację (0,335). W badaniach Wei'a i in. [26] zależność pomiędzy OWO i  $\Sigma\text{HAN}$  posiadała współczynnik korelacji równy 0,415.

Analizując zależności pomiędzy VCBPs i parametrami wody zaobserwowano również silne ujemne korelacje. W sieci ZUW Raba współczynnik korelacji pomiędzy  $\Sigma\text{THM}$  i  $\text{UV}_{254}$  wynosił -0,595, natomiast pomiędzy  $\Sigma\text{THM}$  i SUVA -0,576. Dla  $\Sigma\text{HAN}$  i SUVA współczynnik korelacji wynosił -0,508. W systemie dystrybucji ZUW Bielany, zależność pomiędzy SUVA i  $\Sigma\text{HAN}$  również była ujemna, ze współczynnikiem korelacji -0,318 i poziomem istotności  $p < 0,01$ , natomiast pomiędzy SUVA i  $\Sigma\text{THM}$  zaobserwowano słabą korelację ujemną (-0,093). Spotykane w literaturze współczynniki korelacji pomiędzy  $\text{UV}_{254}$  i  $\Sigma\text{THM}$  zwykle mają tendencję dodatnią, np. w pracy Toroz'a i Uyak'a [23] współczynnik ten wynosił 0,322.

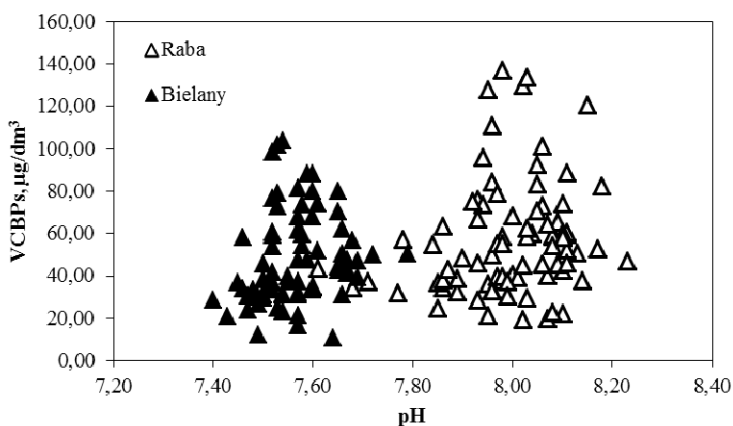
Pomiędzy pozostałymi parametrami wody a pozostałymi VCBPs nie uzyskano silnych, statystycznie istotnych korelacji. Dla obydwóch systemów dystrybucji wody współczynnik korelacji pomiędzy dawką chloru i  $\Sigma\text{HK}$  wykazywał tendencję ujemną i wynosił -0,340 dla CH 0,009; dla CP również zaobserwowano korelację ujemną ze współczynnikiem korelacji -0,136. Dla systemu dystrybucji ZUW Bielany zależności między dawką chloru i  $\Sigma\text{HK}$ , CH i CP były ujemne, a współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio -0,054, -0,247, -0,133. W badaniach Wei'a [26] korelacje te były dodatnie i posiadały współczynniki 0,309 dla  $\Sigma\text{HK}$ ; 0,163 dla CH i 0,265 dla CP.

Szczegółowy opis zależności wpływu parametrów wody przed chlorowaniem na potencjał tworzenia się poszczególnych produktów ubocznych w sieciach dystrybucji Raba i Bielany znajduje się w publikacji autorów [32].

## 4.2. Wpływ odczynu wody

Wszystkie zależności opisujące korelacje między odczynem wody a stężeniem  $\Sigma$ HK, CH i CP w analizowanych systemach dystrybucji wykazywały tendencję dodatnią (tabela 3). Dla systemu dystrybucji wody ZUW Bielany zaobserwowano silną statystycznie istotną zależność między pH i CH (współczynnik korelacji 0,539), słabszą dla CP (0,495) i  $\Sigma$ HK (0,252). Dla systemu dystrybucji wody ZUW Raba zależności te były znacznie słabsze. Współczynnik korelacji pomiędzy pH i  $\Sigma$ THM wynosił 0,204; pomiędzy pH i  $\Sigma$ HK 0,138; pomiędzy pH i CH 0,159; natomiast najslabszy był dla CP (0,019). Odpowiednie współczynniki korelacji w badaniach przeprowadzonych w systemie dystrybucji w Beijing w Chinach wynosiły -0,195 dla pH i  $\Sigma$ THM; 0,132 dla pH i  $\Sigma$ HK; 0,167 dla pH i CH oraz -0,045 dla CP [26].

Rozpatrując wpływ odczynu na potencjał tworzenia się produktów ubocznych w sieciach dystrybucji wody należy wziąć pod uwagę fakt, że niektóre związki tworzą się w określonych warunkach pH. Wyższe pH sprzyja powstawaniu większych ilości związków z grupy THM [21], [27], przy czym w przypadku BDCM najwyższe stężenia obserwuje się przy pH 8 [14]. Natomiast w przypadku innych związków niż THM wzrost odczynu może powodować spadek ich stężenia w wodzie, np. na skutek hydrolizy spada zawartość HK w wodzie o wyższych wartościach pH [21], [27]. Według badań Nikolaou i in. [14] CH i HK powstają tylko przy odczynie wody mniejszym niż 8, a ich powstawanie zachodzi intensywniej przy niższym pH. Według innych badań [3], [4] przy wyższych wartościach pH wody zaobserwowano większe stężenia wodzianu chloralu. W przypadku HAN, podobnie jak HK, obserwuje się spadek ich zawartości w wodzie wraz ze wzrostem jej odczynu. Fakt ten tłumaczy się tym, że związki te ulegają hydrolizie w środowisku zasadowym i stają się produktami pośrednimi w tworzeniu chloroformu. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu odczynu na formowanie się halonitrometanów. W badaniach Mitch'a i in. [11], gdzie analizowano zawartość CP po 72 h reakcji i odczynie pH 5, pH 7 i pH 9 najwyższe stężenie uzyskano w próbce o pH 9, a najniższe o pH 7. Badania [20] prowadzone na szeregu aminokwasów i aminocukrów wykazały, że alkaliczne środowisko sprzyja formowaniu się halonitrometanów w większości przebadanych związków w wodzie wstępnie ozonowanej i chlorowanej. W wodzie, która była poddana wyłącznie chlorowaniu nie zaobserwowano wpływu pH na tworzenie się halonitrometanów, w tym CP. Na rysunku 2 przedstawiono zależność stężenia sumy wszystkich badanych VCBPs od pH. Widać, że maksymalne stężenia produktów ubocznych w sieciach dystrybucji Raba i Bielany przypadają w pewnych zakresach pH wody, różnych dla obu systemów. Odczyn wody różnił się pomiędzy tymi systemami dystrybucji – w systemie dystrybucji Bielany wahał się od 7,40 do 7,79; natomiast w systemie dystrybucji Raba był nieznacznie wyższy i wynosił od 7,60 do 8,23. Dla systemu Raba najwyższe stężenia produktów ubocznych dezynfekcji obserwuje się przy odczynie wody 7,95–8,05, natomiast dla systemu Bielany zakres ten wynosi 7,50–7,60. Wskazuje to na fakt, że odczyn wody nie jest dominującym czynnikiem mającym wpływ na tworzenie się produktów ubocznych w sieciach dystrybucji.

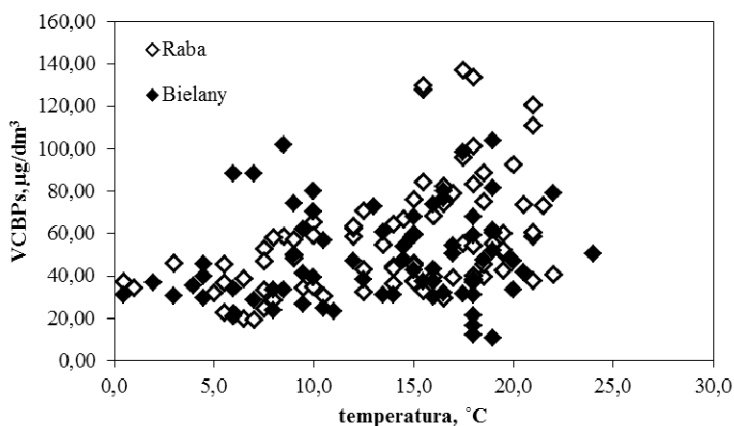


Rys. 2. Wpływ odczynu wody na stężenie lotnych produktów ubocznych chlorowania w sieciach dystrybucji wody Raba i Bielany

Fig. 2. The influence of pH on volatile chlorination by-products in water distribution systems Raba and Bielany

### 4.3. Wpływ temperatury

W systemie dystrybucji ZUW Raba zaobserwowano silną korelację tworzenia się  $\Sigma$ THM z temperaturą (współczynnik korelacji 0,529), natomiast w systemie Bielany stężeniem  $\Sigma$ THM w końcówkach sieci korelowało słabo z temperaturą (0,146). Współczynniki korelacji Pearson'a uzyskane w podobnych badaniach innych autorów dla  $\Sigma$ THM wynosiły w przypadku korelacji z temperaturą wody w sieci od 0,253 [26] do 0,927 [23]. Dla analizowanych systemów dystrybucji wody zależności pomiędzy temperaturą i  $\Sigma$ HAN nie były statystycznie istotne ( $p > 0,05$ ), a współczynniki korelacji wynosiły 0,108 dla sieci ZUW Raba i 0,083 dla ZUW Bielany (tabela 3). W systemie dystrybucji w Beijing współczynnik korelacji dla tych zmiennych był ujemny i wynosił -0,073 [26]. Ujemne słabe zależności i współczynniki korelacji dla temperatury i  $\Sigma$ HK uzyskano zarówno dla ZUW Raba (-0,048), jak i Bielany (-0,012). W pracy Wei'a i in. [26] współczynnik ten był nieco wyższy, ale również ujemny (-0,163). Analizując zależność temperatury i CH uzyskano następujące współczynniki korelacji: dla sieci ZUW Raba 0,252; dla sieci ZUW Bielany 0,183. Współczynniki te są bardzo zbliżone do 0,205; podanego przez badaczy chińskich [26]. W tych samych badaniach współczynnik korelacji pomiędzy temperaturą a CP wynosił 0,443. Wykonane wyniki analizy statystycznej wykazały w systemie dystrybucji wody ZUW Raba bardzo niski współczynnik korelacji, wynoszący 0,011, natomiast dla ZUW Bielany zaobserwowano słabą korelację ujemną (-0,167). Na rysunku 3 przedstawiono graficznie wpływ temperatury wody na stężenie produktów ubocznych chlorowania w sieciach dystrybucji wody Raba i Bielany. Na rysunku tym widać, że niezależnie od rozpatrywanej sieci wyższa temperatura sprzyja tworzeniu się produktów ubocznych w wodzie.



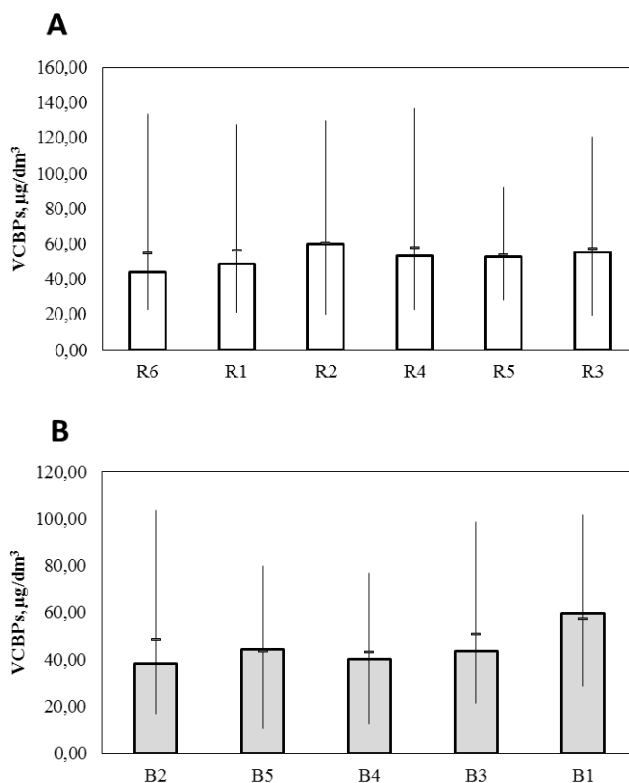
Rys. 3. Wpływ temperatury wody na stężenie lotnych produktów ubocznych chlorowania w sieciach dystrybucji wody Raba i Bielany

Fig. 3. Influence of temperature on volatile chlorination by-products in water distribution systems Raba and Bielany

#### 4.4. Wpływ odległości od zakładu uzdatniania wody

Odległość punktu poboru wody od zakładu uzdatniania wody przekłada się bezpośrednio na czas kontaktu prekursorów tworzenia się produktów ubocznych z chlorem. Obserwując w tabeli 3 uzyskane korelacje pomiędzy rozpatrywanymi produktami ubocznymi w sieciach dystrybucji a czasem kontaktu chloru z wodą można zauważyć, że tylko w przypadku ΣTHM w systemie dystrybucji wody Bielany zaobserwowano umiarkowaną dodatnią korelację (0,268) tworzenia się tej grupy związków w zależności od czasu. Dla pozostałych grup związków uzyskane korelacje były słabe. Dla obydwu systemów dystrybucji uzyskano ujemne korelacje z czasem dystrybucji wody w przypadku ΣHAN i CH, natomiast w przypadku systemu dystrybucji wody Bielany dodatkowo dla CP. Dla ΣHK dla obydwu rozpatrywanych systemów dystrybucji uzyskano słabe korelacje dodatnie. Według badań innych autorów im dłuższy czas kontaktu, tym większa zawartość THM, natomiast wraz z upływem czasu reakcji chloru z materią organiczną niektórzy badacze zaobserwowali zmniejszanie się stężenia HAN i HK (na skutek hydrolizy, reakcji z chlorem i mikrobiologicznym rozkładem) [21], [30], [14], [27]. Stężenie wodzianu chloralu rośnie wraz ze wzrostem czasu kontaktu chloru z prekursorami zawartymi w wodzie, przy czym obserwuje się spadek zawartości CH przy dłuższych czasach kontaktu [14], zwłaszcza w przypadku mniejszych dawek chloru [3], [4]. CP tworzy się powoli, osiągając maksymalne stężenie po około 40 h, po tym czasie obserwuje się spadek jej zawartości [27].

Na rysunku 4 przedstawiono średnie stężenia analizowanych produktów ubocznych w sieciach Raba (rys. 4A) i Bielany (rys. 4B) w punktach poboru wody uszeregowanych rosnąco według odległości od zakładu uzdatniania wody.



Rys. 4. Średnie stężenie lotnych produktów ubocznych chlorowania w sieciach dystrybucji wody Raba (A) i Bielany (B) w punktach poboru wody

Fig. 4. Average volatile chlorination by-products concentration in water distribution systems Raba (A) and Bielany (B) in water sampling points

Analizując rysunek 4A widać, że wpływ odległości od zakładu uzdatniania wody nie jest czynnikiem dominującym, jeżeli chodzi o potencjał tworzenia się produktów ubocznych chlorowania w systemie dystrybucji wody Raba. Woda z ZUW Raba do Krakowa transportowana jest przez wiele kilometrów, dlatego materia organiczna wcześniej mogła przereagować z chlorem i stężenia produktów ubocznych w końcówkach sieci w Krakowie są wyrównane. System dystrybucji Bielany jest o wiele mniejszy i tutaj już widać wpływ odległości na potencjał tworzenia się produktów ubocznych w sieci. Oczywiście nakładają się tutaj procesy tworzenia i rozpadu, ale biorąc pod uwagę dominujący udział produktów ubocznych z grupy THM widać, że w punkcie poboru wody B2, znajdującego się najbliżej zakładu uzdatniania wody średnie stężenie produktów ubocznych jest najmniejsze, natomiast w punkcie B1, znajdującym się najdalej od ZUW Bielany – największe.

## 5. Wnioski

Celem przedstawionych badań było poznanie czynników wpływających na potencjał tworzenia się lotnych halogenowych produktów ubocznych dezynfekcji w systemach dystrybucji wody Raba i Bielany. Wykonano badania nad potencjałem tworzenia się całej gamy lotnych organicznych produktów ubocznych chlorowania: trihalometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu i chloropikryny. Związki te ze względu na swoje właściwości fizyczne należą do grupy lotnych produktów ubocznych dezynfekcji wody.

Analiza korelacji Pearson'a pomiędzy produktami ubocznymi chlorowania wody i parametrami wody czy warunkami panującymi w sieciach dystrybucji, a także czasem kontaktu chloru z naturalną materią organiczną wykazała dla systemu dystrybucji wody ZUW Raba silną korelację liniową pomiędzy  $\text{NO}_2\text{-N}$  i  $\Sigma\text{THM}$  oraz  $\Sigma\text{HAN}$ . Silną korelację zauważono również pomiędzy  $\Sigma\text{THM}$  i dawką chloru i temperaturą. Ujemne silne korelacje liniowe zaobserwowano pomiędzy ilością  $\Sigma\text{THM}$  a  $\text{UV}_{254}$  i  $\text{SUVA}$ . W systemie dystrybucji wody ZUW Bielany nie zaobserwowano takich zależności. Jedynie w przypadku wodzianu chloralu zaobserwowano silną korelację z odczynem wody.

W systemach dystrybucji wody na dynamikę powstawania produktów ubocznych chlorowania ma wpływ wiele czynników oddziałujących równocześnie, również powstające związki mogą ulegać procesowi syntezy lub rozkładu. Przedstawione wyniki badań przeprowadzonych na rzeczywistych krakowskich systemach dystrybucji wody pozwoliły przybliżyć zagadnienie potencjału tworzenia się całej gamy lotnych produktów ubocznych chlorowania w sieciach dystrybucji wody Raba i Bielany.

## Bibliografia

- [1] Bull, R., Rice, G., Teuschler, L., Feder, P. Chemical measures of similarity among disinfection by-product mixtures. *J. Toxicol. Environ. Health A*. 2009, 72, 482–493
- [2] Chowdhury, S., Rodriguez, M., Serodes, J. Model development for predicting changes in DBP exposure concentrations during indoor handling of tap water. *Sci Total Environ*, 2010, 408, 4733–4743
- [3] Dąbrowska, A., Nawrocki, J. Kontrowersje związane z powstawaniem chloralu w wodzie dezynfekowanej chlorem. *Ochrona Środowiska*, 2007, 29 (4) 35–40
- [4] Dąbrowska, A., Nawrocki, J. Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Res.* 2009, 43, 2201–2208
- [5] Gierak, A., Charnas, B., Leboda, R. Oznaczanie trihalometanów w wodzie. *Ochrona Środowiska*, 1993, 4 (51) 23–29
- [6] Gong H., Wang H., You Z., Zou H., Schen X. Molecular structure of a new chlorinated disinfection by-product in drinking water. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 748, 71–76
- [7] Hu, J., Song, H., Addison, J., Karanfil, T. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Res.* 2010, 44 (1) 105–114

- [8] Koudjonou, B., LeBel, G., Dabeka, L. Formation of halogenated acetaldehydes, and occurrence in Canadian drinking water. *Chemosphere*, 2008, 72, 875–881
- [9] Krasner S., Weinberg H., Richardson S., Pastor S., Chinn R., Scilimenti M., Onstad G., Thruston A. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (23) 7175–7185
- [10] Lee, K., Kim, B., Hong, J., Pyo, H., Park, S., Lee, D. A Study on the Distribution of Chlorination By-Products (CBPs) In Treated Water in Korea. *Water Res.* 2001, 35, 2861–2872
- [11] Mitch, A., Krasner, S., Westerhoff, P., Dotson, A. *Occurrence and formation of nitrogenous disinfection by-products*. Water Research Foundation, 2009
- [12] MPWiK. *Raport roczny 2007*. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji S.A. w Krakowie, 2008
- [13] Nawrocki, J., Andrzejewski, P. Nitrosamines and water (review). *J. Hazard. Mater.* 2011, 189, 1–18
- [14] Nikolaou, A., Golfopoulos, 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
- [15] Nikolaou, A., Lekkas, T., Kostopoulou, M., Golfopoulos, S. Investigation of behavior of halo ketones in water samples. *Chemosphere*, 2001, 44, 907–912
- [16] Richardson, S., Plewa, M., Wagner, E., Schoeny, R., 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
- [17] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. Nr 61, poz. 417 (wraz z późniejszymi zmianami)
- [18] Rook, J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examination*, 1974, 23, 234–243
- [19] Sadiq, R., 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
- [20] Shan, J., Hu, J., Kaplan-Bekaroglu, S., Song, H., Karanfil, T. The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalonitromethane formation from amino acids and amino sugars. *Chemosphere*, 2012, 86, 323–328
- [21] Singer, P. Control of disinfection by-products in drinking water. *J. Environ. Eng.* 1994, 120, 727–744
- [22] Templeton, M., Nieuwenhuijsen, M., Graham, N., Bond, T., Huang, L., Chen, Z. *Review of the current toxicological and occurrence information available on nitrogen-containing disinfection by-products*. London: Imperial Consultants, 2010
- [23] Toroz, I., Uyak, V. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination*, 2005, 176, 127–141

- [24] U.S. EPA. *2011 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2011
- [25] Wang, G., Deng, Y., Lin, T. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Sci Total Environ*, 2007, 387, 86–95
- [26] Wei, J., Ye, B., Wang, W., Yang, L., Tao, J., Hang, Z. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water distribution systems in Beijing, China. *Sci Total Environ*, 2010, 408, 4600–4606
- [27] WHO. *Environmental Health Criteria 216. Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva: World Health Organization, 2000
- [28] WHO. *Chloroacetones in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization, 2003
- [29] WHO. *Guidelines for drinking-water quality. Third edition incorporating the first and second addenda. Volume 1. Recommendations*. Geneva: World Health Organization, 2008
- [30] Williams, D., LeBel, G., Benoit, F. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*, 34, 299–316
- [31] Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. *Lotne halogenowe organiczne produkty chlorowania w krakowskich systemach dystrybucji wody*. Kraków: Wydawnictwa AGH, 2014 (w druku)
- [32] Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. *The Occurrence of Haloacetic Acids in Krakow Water Distribution System*. *Archives of Environmental Protection*, 2011, 37 (3) 21–29