

© Copyright by Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, Polska 2011

WPLYW JAKOŚCI MATERII ORGANICZNEJ NA POTENCJAŁ TWORZENIA SIĘ LOTNYCH ORGANICZNYCH PRODUKTÓW CHLOROWANIA WODY

AGNIESZKA WŁODYKA-BERGIER*, TOMASZ BERGIER

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

*Adres e-mail do korespondencji: wlodyka@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: Produkty uboczne dezynfekcji, naturalna materia organiczna, frakcjonowanie.

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem jakości materii organicznej na potencjał tworzenia się produktów ubocznych chlorowania wody z grupy trihalometanów, haloacetonitryli, haloaketonów oraz wodzianu chlorału i chloropikryny. Badania przeprowadzono na próbkach wody rzecznej, pobranej w okolicach miasta Krakowa. Materia organiczna każdej próbki wody została rozdzielona na sześć frakcji na trzech typach źródeł jonitowych (DAX-8, AG-MP-50 i WA-10). Otrzymane w wyniku rozdziłu kwasy hydrofobowe i hydrofilowe, zasady hydrofobowe i hydrofilowe, a także obojętne frakcje hydrofobowe i hydrofilowe chlorowano podchlorynem sodu, taką dawką żeby uzyskać 3–5 mg/l pozostałego chloru wolnego po 24 h. Po tym czasie za pomocą chromatografii gazowej oznaczano powstałe produkty uboczne chlorowania wody. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła wytypować frakcje, które charakteryzują się największym powinowactwem do tworzenia się poszczególnych grup lotnych organicznych produktów ubocznych chlorowania wody

WPROWADZENIE

Naturalna materia organiczna (NMO) powszechnie występuje zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w płytkich wodach podziemnych – głównych źródłach wody pitnej. NMO nadaje wodzie smak, zapach i barwę, zwiększa zapotrzebowanie na koagulanty i dezynfekanty, a także powoduje zużycie chloru w sieci wodociągowej i tym samym może być powodem wtórnego zanieczyszczenia mikrobiologicznego w systemach dystrybucji wody pitnej [4, 18]. Poza tym NMO, reagując z chlorem i innymi dezynfekantami chemicznymi, staje się prekursorem formowania się szeregu produktów ubocznych dezynfekcji (PUD). Główne PUD chlorowania wody to trihalometany (THM), kwasy halogenooctowe (HAAs – haloacetic acids), haloacetonitryle (HAN), haloaketonony (HK), wodzian chlorału (CH – chloral hydrate) i chloropikryna (CP) [2, 7]. Ze względu na efekty zdrowotne, jakie mogą wywoływać, związki te wzbudzają zainteresowanie badaczy. Ich stężenie w chlorowanej wodzie pitnej zależy od wielu czynników, takich jak dawka chloru, pH, temperatura, zawartość bromków, a także ilość i jakość NMO [15]. W celu określenia jakości materii organicznej wielu badaczy oznacza absorbcję właściwą w nadfiolecie $SUVA_{254}$ (specific UV_{254} absorbance – absorbcja w UV odniesiona do jednostki masy rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)). Próbki wody zawierające w swoim składzie hydrofobowe, aroma-

tyczne i wysokomolekularne frakcje materii organicznej (takie jak kwasy humusowe i fulwowe) mają większą absorbancję w nadfiolecie (UV_{254}) i większy parametr SUVA, natomiast hydrofilowe frakcje NMO mniejszą UV_{254} i mniejszy parametr SUVA [1, 3].

Do scharakteryzowania jakości materii organicznej można również zastosować metodę frakcjonowania materii organicznej zaproponowaną przez Leenheer'a [8] i modyfikowaną później przez wielu autorów [6, 9, 10]. W metodzie tej NMO rozdzielana jest na złożach jonowymiennych na sześć frakcji: hydrofobowe kwasy (HPOA – hydrophobic 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 [6, 9, 17]:

- HPOA – alifatyczne kwasy karboksylowe (C_5 – C_9), 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 złożę DAX-8 przy $pH \approx 7$, które mogą być wyekstrahowane przez kwas solny; białka, 1 i 2-pierścieniowe aromatyczne aminy (poza pirydyną), alkile z wysoką masą cząsteczkową;
- HPON – węglowodory; alifatyczne alkohole ($> C_5$), amidy, estry, ketony, aldehydy; długołańcuchowe alifatyczne kwasy karboksylowe i aminy ($> C_9$); 3-pierścieniowe (i większe) aromatyczne kwasy karboksylowe i aminy;
- HPIA – alifatyczne kwasy karboksylowe ($< C_5$) kwasy hydroksylowe, cukry, alkile o małej masie cząsteczkowej, kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe;
- HPIB – aminy alifatyczne ($< C_9$), aminokwasy, pirydyna, puryna, pirimidyna, aminy alkilowe o małej masie cząsteczkowej;
- HPIN – alkohole, aldehydy, estry, ketony, aminy alifatyczne ($< C_5$); 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 PUD.

Celem niniejszego artykułu jest zdefiniowanie prekursorów tworzenia się lotnych produktów ubocznych chlorowania wody, takich jak: THM – trichlorometan (TCM), bromodichlorometan (BDCM), dibromochlorometan (DBCM), tribromometan (TBM); HAN – trichloroacetonitryl (TCA), dichloroacetonitryl (DCA), bromochloroacetonitryl (BCA), dibromoacetonitryl (DBA); HK – 1,1-dichloropropanon (1,1-DCP), 1,1,1-trichloropropanon (1,1,1-TCP); CH i CP.

MATERIAŁY I METODY

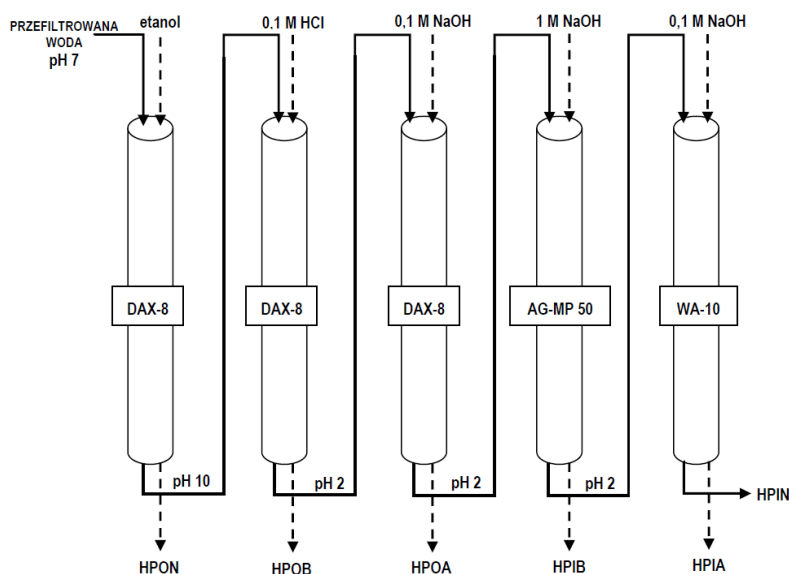
Próbki wody

Badania przeprowadzono na próbkach wody rzecznej Dłubni, Wilgi i Wisły, pobranej w okolicach miasta Krakowa. Po pobraniu, próbki przefiltrowano przez filtr membranowy o średnicy porów $0,45 \mu m$ i przechowywano przed frakcjonowaniem w ciemności w temperaturze $4^\circ C$ nie dłużej niż 24 h.

Frakcjonowanie

Do rozdzielania związków organicznych zastosowano zmodyfikowaną metodę frakcjonowania NMO, zaproponowaną przez Marhabę i in. [10, 12]. Marhaba i in. zmodyfikowali metodę zapro-

ponowaną przez Leenheer'a [8] przez zastąpienie jednego złoża niejonowego trzema oddzielnymi, w celu wyeliminowania wtórnego wymywania związków organicznych. Dzięki temu metoda ta może służyć do frakcjonowania wód z niewielką ilością NMO ($< 5 \text{ mg RWO/dm}^3$). Wyizolowanie poszczególnych frakcji materii organicznej zostało wykonane przy pomocy 3 typów złożów jonowymiennych: DAX-8 – złoże niejonowe (Supelco); AG-MP 50 – złoże kationowe (Bio-Rad); WA-10 – słaby anionit (Supelco). Frakcjonowanie NMO przeprowadzono na małych (około 8 ml) objętościach złożów umieszczonych w szklanych kolumnach, odpowiednio wyskalowanych do frakcjonowania 500 ml próbki wody [11, 14]. Przed umieszczeniem w kolumnach, złoża były kondycjonowane w 0,1 M NaOH przez 24 h, następnie ekstrahowane przez 24 h sekwencją rozpuszczalników metanol-aceton-metanol w aparacie Soxhleta [6]. Złoża po ekstrakcji, po umieszczeniu ich w kolumnach, były płukane wodą wysokiej czystości do momentu aż przewodność elektrolityczna właściwa próbki wody opuszczającej złoże była mniejsza niż $2 \mu\text{S/cm}$.



Rysunek 1. Procedura frakcjonowania NMO

Przed każdym frakcjonowaniem złoża były płukane 100 cm^3 0,1 N NaOH i 100 cm^3 0,1 N HCl i 300 cm^3 wody. Szczegółowa procedura frakcjonowania próbki wody na złożach jonitowych wyglądała następująco (Rys. 1) [11, 12]:

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 odpędzono w temperaturze 40°C .
2. Wyciek z pierwszej kolumny doprowadzano do pH 10 i przepuszczano przez kolejne złoże z DAX-8; zatrzymane w złożu hydrofobowe związki zasadowe desorbowano 25 cm^3 0,1 N HCl.
3. Wyciek z drugiej kolumny zakwaszono do pH 2 i przepuszczano przez trzecie złoże DAX-8; zaadsorbowane hydrofobowe kwasy wymywano następnie 25 cm^3 0,1 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 anionem WA-10; zaadsorbowane na tym złożu hydrofilowe frakcje kwaśne wymywano 25 cm³ 0,1 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 cm³. Z próbki wody poddawanej frakcjonowaniu otrzymano więc sześć próbek wody z rozdzielonymi związkami organicznymi. W próbkach tych oznaczono RWO i RAO (rozpuszczony azot organiczny).

Potencjał tworzenia się produktów ubocznych dezynfekcji

W celu zbadania potencjału tworzenia się (PT) poszczególnych PUD zastosowano 24 h test chlorowania. Próbki 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.

Metody analityczne

Lotne PUD 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 RxiTM-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 metyloowo-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/dm³.

Stężenie chloru wolnego oznaczano 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/dm³.

RWO oznaczano zgodnie z PN-EN 1484. Do utleniania materii organicznej w fazie ciekłej stosowano nadsiarczan sodu (100°C, 2h) [5, 13]. CO₂, który powstał w wyniku utleniania materii organicznej, oznaczano na Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,3 mg/dm³.

Stężenie rozpuszczonego azotu organicznego (RAO) wyliczano jako różnicę azotu ogólnego i azotu nieorganicznego (NH₄-N, NO₂-N, NO₃-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/dm³; NH₄-N – 0,01 mg/dm³; NO₂-N – 0,002 mg/dm³; NO₃-N – 0,02 mg/dm³.

Stężenie bromków oznaczano metodą spektrofotometryczną z chloraminą T jako czynnikiem utleniającym oraz czerwienią fenolową jako wskaźnikiem. Zawartość bromków mierzono spektrofotometrze Aurius 2021 UV-VIS firmy Cecil Instruments. Limit oznaczalności tej metody wynosił 0,1 mg/dm³.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań analizy wody surowej zostały przedstawione w tabeli 1. Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się PUD przez poszczególne frakcje NMO zostały przedstawione w tabeli 2. Dyskusja wyników znajduje się poniżej.

Tabela 1. Skład wody surowej

	RWO, mg/dm ³	RAO, mg/dm ³	Br, mg/dm ³	UV ₂₅₄ , cm ⁻¹	SUVA, cm ⁻¹ ·dm ³ /mg	pH
Dłubnia	12,55	4,80	0,2	0,183	0,015	8,01
Wilga	26,60	1,28	n.d.	0,672	0,025	7,74
Wisła	25,33	2,33	1,2	0,460	0,018	7,77

n.d. nie odnotowano

Tabela 2. Stężenie produktów ubocznych, RWO i RAO w poszczególnych frakcjach

	Frakcja					
	HPON	HPOB	HPOA	HPIB	HPIA	HPIN
DLUBNIA						
TCM, µg/dm ³	5,65	6,36	6,13	3,82	6,90	7,97
BDCM, µg/dm ³	0,22	0,72	0,28	0,13	1,70	6,31
DBCM, µg/dm ³	0,23	0,21	0,13	0,07	0,44	1,79
TBM, µg/dm ³	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,30
TCA, µg/dm ³	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
DCA, µg/dm ³	0,09	0,07	0,24	0,10	0,10	0,43
BCA, µg/dm ³	0,27	0,08	0,29	0,34	0,15	0,29
DBA, µg/dm ³	0,06	n.d.	0,10	0,01	0,01	0,12
1,1-DCP, µg/dm ³	0,27	0,26	0,21	0,22	0,16	0,52
1,1,1-TCP, µg/dm ³	0,09	0,25	1,79	1,28	0,29	1,40
CH, µg/dm ³	1,36	1,31	1,30	1,15	5,81	2,58
CP, µg/dm ³	n.d.	n.d.	0,01	0,06	0,04	n.d.
RWO, mg/dm ³	1,04	2,63	1,76	0,87	1,37	3,44
RAO, mg/dm ³	0,03	0,05	0,17	0,17	0,39	3,72
WILGA						
TCM, µg/dm ³	25,51	15,89	35,30	11,77	15,44	37,26
BDCM, µg/dm ³	0,09	0,88	0,62	0,19	0,30	8,62
DBCM, µg/dm ³	0,28	0,34	0,08	0,09	0,53	6,56
TBM, µg/dm ³	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02	0,87
TCA, µg/dm ³	0,01	0,07	0,01	0,02	0,01	0,01
DCA, µg/dm ³	0,35	0,13	0,43	0,33	0,09	0,65
BCA, µg/dm ³	0,22	0,51	0,10	0,15	0,19	0,22
DBA, µg/dm ³	0,20	n.d.	n.d.	0,23	0,25	0,04
1,1-DCP, µg/dm ³	0,38	0,60	0,53	0,62	0,94	1,01
1,1,1-TCP, µg/dm ³	0,35	1,00	7,34	1,56	0,43	0,73
CH, µg/dm ³	1,45	1,34	4,63	1,01	2,36	8,42
CP, µg/dm ³	n.d.	0,04	0,04	0,08	0,02	0,01
RWO, mg/dm ³	3,51	3,17	3,92	3,83	3,95	6,02
RAO, mg/dm ³	0,07	0,05	0,05	0,06	0,13	0,81
WISŁA						
TCM, µg/dm ³	15,47	5,62	47,17	9,09	9,21	9,60
BDCM, µg/dm ³	2,89	3,59	5,50	0,35	8,32	19,11
DBCM, µg/dm ³	0,77	1,34	0,50	0,07	11,99	67,44
TBM, µg/dm ³	0,28	0,28	0,20	0,15	9,52	52,67
TCA, µg/dm ³	0,02	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,02
DCA, µg/dm ³	0,09	0,66	1,17	0,63	0,58	0,17
BCA, µg/dm ³	0,27	0,18	0,08	0,16	0,16	0,09
DBA, µg/dm ³	0,02	n.d.	0,05	0,04	0,03	0,11
1,1-DCP, µg/dm ³	0,90	0,66	0,34	0,42	0,85	0,52
1,1,1-TCP, µg/dm ³	0,38	0,18	0,13	0,28	0,29	0,23
CH, µg/dm ³	3,68	2,04	3,54	2,09	0,52	1,65
CP, µg/dm ³	0,01	0,08	0,02	0,19	0,03	0,02
RWO, mg/dm ³	3,24	2,37	5,11	3,62	2,39	6,30
RAO, mg/dm ³	0,48	0,05	0,10	0,06	0,45	1,48

n.d. nie odnotowano

Woda surowa

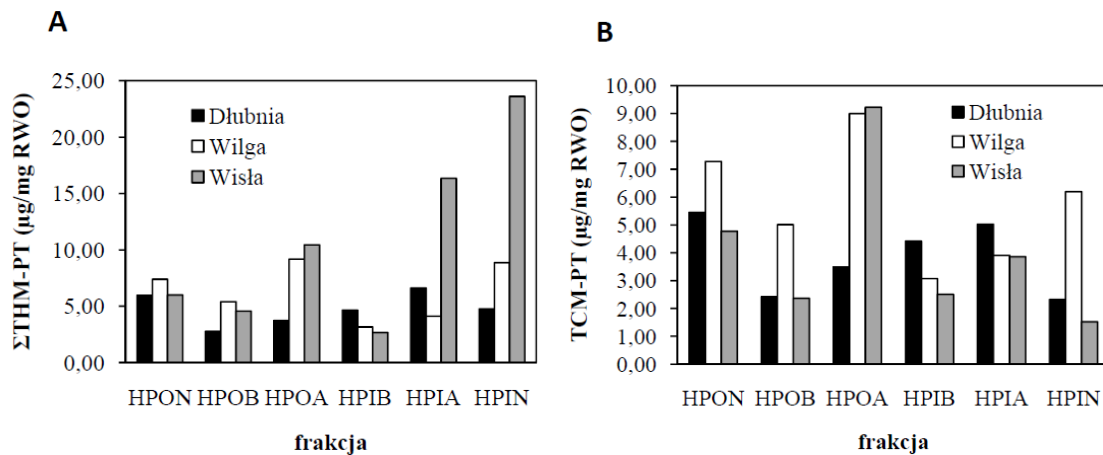
Próbki wody z rzeki Wilgi i Wisły charakteryzowały się zbliżonymi wartościami RWO (odpowiednio 26,60 mg/dm³ i 25,33 mg/dm³) i dość niskimi wartościami RAO (1,28 mg/dm³ i 2,33 mg/dm³), natomiast woda z rzeki Dłubni miała stosunkowo mniejszą zawartość RWO (12,55 mg/dm³), ale większe stężenie azotu organicznego (4,80 mg/dm³). W celu określenia jakości materii organicznej, w próbce wody oprócz węgla organicznego oraz azotu organicznego oznaczono absorbancję właściwą w nadfiolecie SUVA₂₅₄ (specific UV₂₅₄ 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 (UV₂₅₄) 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 (0,015 cm⁻¹·dm³/mg), następnie dla próbki z rzeki Wisły (0,018 cm⁻¹·dm³/mg), a największą wartością SUVA charakteryzowała się próbka z rzeki Wilgi (0,025 cm⁻¹·dm³/mg). Jak można zaobserwować w tabeli 1 próbka wody z rzeki Wisły miała największe stężenie bromków (1,2 mg/dm³), następnie woda z rzeki Dłubni (0,2 mg/dm³), w próbce z Wilgi bromków nie wykryto.

Biorąc pod uwagę zawartość węgla organicznego w poszczególnych frakcjach materii organicznej w rozpatrywanych próbkach, wszystkie próbki charakteryzowały się większą zawartością frakcji hydrofobowych (51–57%) w stosunku do hydrofilowych (43–49%). Dominującą frakcją w próbce wody z Dłubni była frakcja HPIN reprezentująca hydrofilowe związki obojętne (31%). Zaobserwowano również duży udział frakcji HPOB (24%), HPOA (16%) oraz HPIA (12%). Najmniejszy udział w składzie materii organicznej Dłubni miały frakcje HPON (9%) oraz HPIB (8%). Pomimo starannego przygotowania i płukania złożeń nie udało się uniknąć przedostawania się do rozfrakcjonowanych próbek zanieczyszczeń ze złożeń. Suma RWO z wszystkich frakcji była większa o około 13% od próbki przed frakcjonowaniem. Spotykane w literaturze „brudzenie” złożeń wynosi nawet do 15% [12]. Spośród wszystkich analizowanych frakcji materii organicznej w próbce wody z rzeki Wilgi najbardziej dominującą była frakcja HPIN reprezentująca hydrofilowe związki obojętne (25%). W stosunkowo dużej ilości występowały również inne frakcje hydrofilowe – HPIB (16%) oraz HPIA (16%). Frakcje hydrofobowe w tej próbce wody występowały w mniejszych ilościach, udział frakcji HPOB wyniósł 13%, HPON – 14%, HPOA – 16%. Suma RWO poszczególnych frakcji w stosunku do wody przed frakcjonowaniem różniła się o około 9%. W próbce wody z rzeki Wisły dominującą frakcją również była frakcja HPIN (27%). Zaobserwowano również duży udział frakcji HPOA (22%), HPIB (16%) oraz HPON (14%). Najmniejszy udział w składzie materii organicznej w próbce wody z rzeki Wisły miały frakcje HPIA (11%) oraz HPOB (10%). Suma RWO z wszystkich frakcji była większa o około 13% od próbki przed frakcjonowaniem.

Biorąc pod uwagę zawartość azotu organicznego w poszczególnych frakcjach zdecydowanie największy udział we wszystkich rozpatrywanych próbkach miała frakcja związków hydrofilowych obojętnych. Stanowiła ona 82% dla próbki wody z rzeki Dłubni, 70% dla Wilgi i 68% dla Wisły wszystkich rozpatrywanych frakcji. Zaobserwowano również stosunkowo duży udział frakcji HPIA (8% dla Dłubni, 11% dla Wilgi i 21% dla Wisły). Udział pozostałych frakcji był mniejszy niż 6%. „Brudzenie” złożeń w stosunku do zawartości azotu organicznego wynosiło od 6 do 10%.

Potencjał tworzenia się trihalometanów

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy TCM, BDCM, DBCM i TBM (Σ THM-PT) przez poszczególne frakcje materii organicznej zostały przedstawione na rys. 2A, natomiast potencjał tworzenia trichlorometanu (TCM-PT) na rys. 2B.



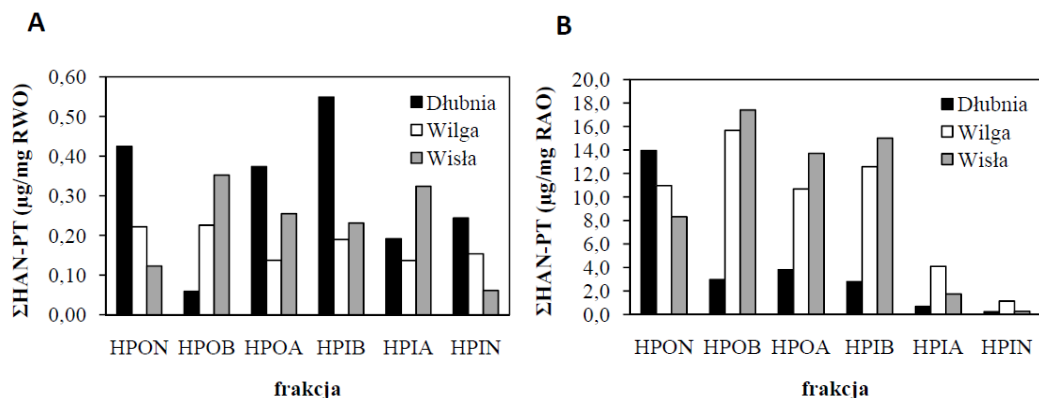
Rys. 2. Potencjał tworzenia się trihalometanów organicznych frakcji wody
(A) Σ THM-PT / RWO (B) TCM-PT / RWO

THM-y były tworzone przez wszystkie sześć frakcji. Σ THM-PT wynosił od 2,7 do 23,6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. W analizowanych próbkach wody w stosunku do tworzenia Σ THM najbardziej reaktywne okazały się frakcje: HPIN – dla rzeki Wisły (23,6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO), HPOA – dla rzeki Wilgi (9,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO) i HPIA dla Dłubni (6,6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO). Wysokie stężenie Σ THM w chlorowanych frakcjach HPIN oraz HPIA wyizolowanych z rzeki Wisły związane jest z wysoką zawartością bromowych pochodnych trihalometanów (Tab. 2). Woda z rzeki Wisły w stosunku do pozostałych próbek charakteryzowała się wysokim stężeniem jonów bromkowych (1,2 mg/dm^3) i tak wysoki Σ THM-PT wynika głównie z wysokich stężeń BDCM, DBCM i TBM w chlorowanych próbkach. Podobne badania przeprowadzone przez innych autorów również wykazały powinowactwo do tworzenia się THM-ów przez frakcje: HPIN, HPOA, HPOB i HPIA. Marhaba i in. [9] donoszą, że frakcja HPOB była najbardziej reaktywna w stosunku do tworzenia się THM-ów zaraz po frakcji HPIA. W innych badaniach [18] frakcja HPOA była wytypowana jako dominujący prekursor tworzenia się THM-ów. Badania przeprowadzone przez Panyapinyopol'a z zespołem [12] pokazały, że frakcje HPIN i HPOA były głównymi prekursorami tworzenia się THM-ów, z tym, że frakcje HPON i HPIN powodowały powstawanie przede wszystkim TCM, natomiast pozostałe frakcje brały udział w formowaniu zarówno TCM, jak i BDCM. Badania przedstawione w niniejszym artykule również udowodniły udział frakcji HPON w tworzeniu się TCM, jednakże dominującą frakcją w tym procesie okazała się frakcja HPOA.

Potencjał tworzenia się halogenoacetonitryli

Ze względu na obecność atomów węgla i azotu w cząsteczkach HAN, potencjał tworzenia się sumy TCA, DCA, BCA i DBA (Σ HAN-PT) rozpatrywano w odniesieniu do organicznych frakcji węglowych (Rys. 3A), oraz azotowych (Rys. 3B). Σ HAN-PT wynosił od 0,1 do 0,5 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO dla organicznych frakcji węglowych i od 0,2 do 17,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO dla organicznych

frakcji azotowych. Wśród azotowych frakcji organicznych, frakcja HPOB zawierała najbardziej reaktywne prekursory tworzenia się Σ HAN (średnio dla wszystkich rozpatrywanych próbek). Dla tej frakcji odnotowano największy potencjał tworzenia się Σ HAN dla wody z rzeki Wilgi (15,7 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO) i dla wody z rzeki Wisły (17,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO). Σ HAN-PT dla wody z rzeki Dłubni był największy dla frakcji HPON (13,9 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO). Organiczne frakcje HPIA i HPIN wykazały się najmniejszym powinowactwem do tworzenia się HAN (0,2–4,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO).



Rys. 3. Potencjał tworzenia się haloacetonitryli organicznych frakcji wody
(A) Σ HAN-PT / RWO (B) Σ HAN-PT / RAO

Potencjał tworzenia się halogenoketonów

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się sumy 1,1,1-TCP i 1,1-DCP (Σ HK-PT) przez poszczególne frakcje NMO przedstawiono na rysunku 4A. Dla wszystkich rozpatrywanych próbek Σ HK-PT był niski i wynosił pomiędzy 0,1–2,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Największe potencjały tworzenia się HK (średnio dla wszystkich rozpatrywanych próbek) zaobserwowano przy chlorowaniu frakcji HPOA. Dla próbki wody z rzeki Dłubni największy Σ HK-PT uzyskano dla frakcji HPIB (1,7 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO); dla rzeki Wilgi dla HPOA (2,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO); dla Wisły największe powinowactwo do tworzenia się HK miała frakcja HPIA (0,5 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO).

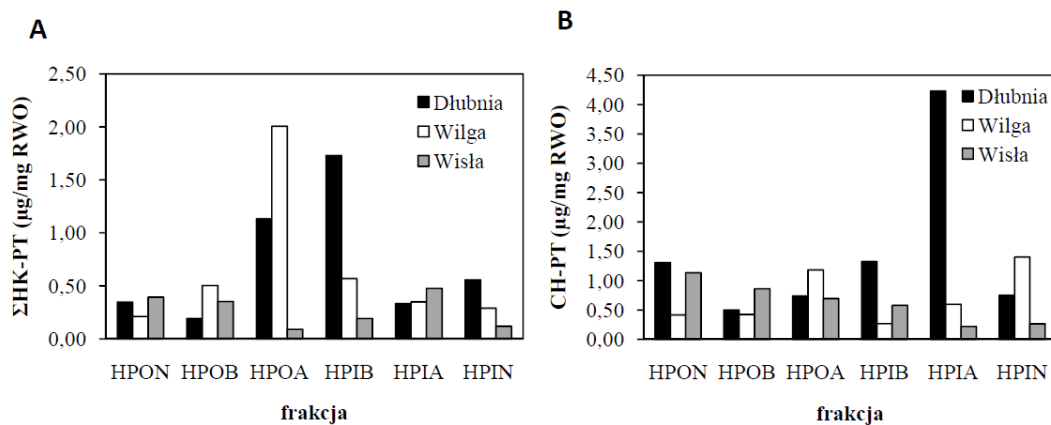
Potencjał tworzenia się wodzianu chloralu

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia się wodzianu chloralu (CH-PT) przez poszczególne frakcje NMO przedstawiono na rysunku 4B. Dla wszystkich rozpatrywanych próbek CH-PT był niski i wynosił 0,2–4,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO. Największe potencjały tworzenia się CH (średnio dla wszystkich rozpatrywanych próbek) zaobserwowano przy chlorowaniu frakcji HPON i HPOA. Dla próbki wody z rzeki Dłubni największy CH-PT uzyskano dla frakcji HPIA (4,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO); dla rzeki Wilgi dla frakcji HPIN (1,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO); dla Wisły największe powinowactwo do tworzenia się CH miała frakcja HPON (1,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO).

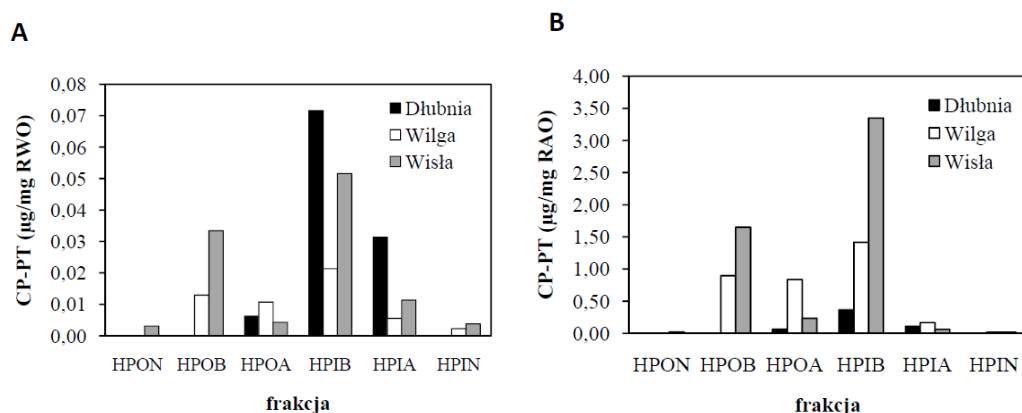
Potencjał tworzenia się chloropikryny

Chloropikryna (trichloronitrometan) ma w budowie cząsteczki zarówno atom węgla, jak i azotu, tak więc potencjał jej tworzenia rozpatrywano zarówno w odniesieniu do organicznych frakcji węglowych (Rys. 5 A), jak i azotowych (Rys. 5 B). Największe powinowactwo do tworzenia się CP ma frakcja HPIB – dla tej frakcji uzyskano największy potencjał tworzenia się chloropikryny (CP-PT) dla wszystkich rozpatrywanych próbek, zarówno dla frakcji węglowych, jak i azotowych

W tworzeniu CP biorą udział również frakcje HPIA i HPOA, natomiast nie biorą udziału zarówno węglowe, jak i azotowe organiczne frakcje HPON i HPIN. W tworzeniu CP większy udział brały organiczne frakcje azotowe, jednak CP-PT był bardzo niski i wynosił maksymalnie 0,0–0,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RWO i 0,0–3,3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ RAO. Tak niskie wartości CP-PT to pozytywna informacja, ponieważ halonitrometany zostały zakwalifikowane jako najbardziej cytotoksyczne i genotoksyczne spośród wszystkich PUD i posiadające większą toksyczność niż monitorowane THM-y [16].



Rys. 4. Potencjał tworzenia się haloketonów i wodzianu chloralu organicznych frakcji wody (A) $\Sigma\text{HK-PT} / \text{RWO}$ (B) $\text{CH-PT} / \text{RWO}$



Rys. 5. Potencjał tworzenia się chloropikryny organicznych frakcji wody (A) $\text{CP-PT} / \text{RWO}$ (B) $\text{CP-PT} / \text{RAO}$

WNIOSKI

Identyfikacja prekursorów tworzenia się PUD odgrywa istotną rolę przy optymalizacji technologii uzdatniania wody. Łącząc wyniki badań zaprezentowane w artykule z licznymi pracami opisującymi dynamikę usuwania poszczególnych frakcji materii organicznej w procesie uzdatniania wody np. [12], można dobrać źródła wody surowej i odpowiednią konfigurację procesu technologicznego w celu minimalizacji produktów ubocznych chlorowania wody.

Badania przedstawione w niniejszej pracy pozwoliły na wyodrębnienie grup związków organicznych, które mają największe powinowactwo do tworzenia się podczas chlorowania wody związków z grup trihalometanów, halogenoacetonitryli, halogenoketonów, wodzianu chloralu i chloropikryny.

Przeprowadzone badania pozwoliły sformułować następujące szczegółowe wnioski:

- ΣTHM-PT był największy dla wszystkich rozpatrywanych grup związków i wynosił od 2,7 do 23,6 µg/mg RWO; THM-y były tworzone przez wszystkie sześć frakcji materii organicznej, z tym, że dominującymi frakcjami były HPIN, HPOA oraz HPIA; w tworzeniu się TCM brały udział frakcje hydrofobowe kwaśne i obojętne;
- ΣHA-PT wynosił od 0,1 do 0,5 µg/mg RWO i od 0,2 do 17,4 µg/mg RAO; frakcja HPOB zawierała najbardziej reaktywne prekursorzy tworzenia się HAN;
- ΣHK-PT był niski (0,1–2,0 µg/mg RWO); największe potencjały tworzenia się HK zaobserwowano przy chlorowaniu frakcji HPOA, HPIB i HPIA;
- CH-PT był niski (0,2–4,2 µg/mg RWO); największe CH-PT zaobserwowano przy chlorowaniu frakcji HPIA, HPIN i HPON;
- W tworzeniu CP większy udział brały przede wszystkim organiczne frakcje azotowe; CP charakteryzowała się najniższym spośród rozpatrywanych związków potencjałem tworzenia się; CP-PT wynosił 0,0–0,1 µg/mg RWO i 0,0–3,3 µg/mg RAO; największe powinowactwo do tworzenia się CP mają organiczne węglowe i azotowe hydrofilowe związki zasadowe; w tworzeniu CP nie biorą udziału ani węglowe, ani azotowe organiczne frakcje HPON i HPIN.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010–2012 – projekt badawczy nr N N523 5673 38.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ates N., M. Kitis, U. Yetis: *Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy*, *Water Research*, **41**, 4139–4148, (2007).
- [2] Golfonopoulos S., A. Nikolaou: *Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece, Desalination*, **176**, 13–24, (2005).
- [3] Gumińska A., M. Kłós, A. Pawłowska: *Disinfection byproducts precursors removal from DAM Reservoir Water*, *Archives of Environmental Protection*, **36(3)**, 39–50, (2010).
- [4] Jung C., H. Son: *The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water*, *Korean J. Chem. Eng.*, **25(4)**, 714–720, (2008).
- [5] Juszczyk D., M. Bebek, K. Mitko: *Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO) w wodzie i ściekach metodą utleniania chemicznego w fazie ciekłej*, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, **10**, 355–358, (2004).
- [6] Kanokkantapong V., T. Marhaba, P. Pavasant, B. Panyapinyophol: *Characterization of haloacetic acid precursors in source water*, *Journal of Environmental Management*, **80**, 214–221, (2006).
- [7] Kim J., Chung Y., Shin D., Kim M., Lee Y., Lim Y., Lee D.: *Chlorination by-products in surface water treatment process*, *Desalination*, **151**, 1–9, (2002).

- [8] Leenheer J. A.: *Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters*, Environmental Science & Technology, **15(5)**, 578–587, (1981).
- [9] Marhaba T., D. Van: *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, **A74**, 133–147, (2000).
- [10] Marhaba T., Y. Pu, K. Bengraïne: *Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water*, Journal of Hazardous Materials, **B101**, 43–53, (2003)
- [11] Namour P., M. Müller: *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, **32(7)**, 2224–2231, (1998).
- [12] Panyapinyopol B., T. Marhaba, V. Kanokkantaong, P. Pavasant: *Characterization of precursors to trihalomethane formation in Bangkok source water*, Journal of Hazardous Materials, **B120**, 229–236, (2005).
- [13] Raczyk-Stanisławiak U., J. Świetlik, B. Kasprzyk, J. Nawrocki: *The efficiency of different oxidation methods in total organic carbon analysis*, Chemia Analityczna, **48(2)**, 243–254, (2003).
- [14] Roccaro P., F. Vagliasindi: *Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: Comparison and applicability*, Water Research, **43**, 744–750, (2009).
- [15] Sadiq R., M. Rodriguez: *Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review*, Science of the Total Environment, **321**, 21–46, (2004).
- [16] Song H., J. Addison, J. Hu, T. Karanfil: *Halonitromethanes formation in wastewater treatment plant effluents*, Chemosphere, **79**, 174–179, (2010).
- [17] Świetlik J., A. Dąbrowska, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki: *Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone*, Water Research, **38**, 547–558, (2004).
- [18] Wei Q., D. Wang, Q. Wei, C. Qiao, B. Shi, H. Tang: *Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China*, Environ Monit Asses, **141**, 347–357, (2008).