

Agata Dąbrowska

Przyczyny występowania zwiększonych ilości aldehydów w wodach powierzchniowych

Aldehydy należą do grupy związków organicznych występujących powszechnie w środowisku naturalnym. Najlepiej rozpoznana i opisana jest ich obecność w atmosferze, natomiast niewiele jest doniesień literaturowych na temat związków karbonylowych występujących w wodach powierzchniowych, chociaż źródeł ich naturalnego powstania i emisji do środowiska wodnego jest wiele [1–5]. Aldehydy powstające w troposferze (na przykład w wyniku utleniania węglowodorów przez silne utleniacze – ozon, czy rodniki hydroksylowe) mogą przedostawać się do środowiska wodnego przez depozycję suchą, czyli wraz z opadaniem pyłu, lub przez depozycję moką związaną z opadami atmosferycznymi, takimi jak deszcz i śnieg. Innym źródłem aldehydów mogą być procesy fotochemiczne z udziałem substancji organicznych obecnych w wodach naturalnych oraz metabolizm mikroorganizmów żyjących w środowisku wodnym.

Bardzo ważnym źródłem związków karbonylowych są rośliny – aldehydy wchodzą w skład olejków eterycznych, nadając roślinom przyjemny smak i zapach. Obecność w roślinach niektórych lotnych związków organicznych i ich emisja podczas stresu środowiskowego tworzy system obronny przed szkodnikami, infekcjami bakteryjnymi, a także jest sposobem na odstraszanie konkurencji [6–8]. W pracach [6, 7] zidentyfikowano kilkanaście różnych aldehydów (C_2 – C_{13} , heksenal, nonenal, benzaldehyd i furfural) wydzielanych przez liście topoli i klonów w czasie poddawania ich stresom środowiskowym, takim jak mechaniczne uszkodzenie czy działanie podwyższonej ilości ozonu. Roczna globalna emisja aldehydów przez rośliny została oszacowana na $7 \div 22$ mln ton [8]. Wieloletnie badania własne wód powierzchniowych pozwoliły zaobserwować cykliczne pojawianie się zwiększonych ilości aldehydów dochodzące nawet do kilkuset mg/m^3 [9]. Obecność aldehydów w wodzie ujmowanej przez zakład wodociągowy może budzić kontrowersje, ponieważ należą one do grupy związków podejrzanych o toksyczność i właściwości kancerogenne, przyczyniają się do powstawania niepożądanego zapachu oraz mogą być łatwo przyswajalnym pokarmem dla bakterii i przyczyniać się do ich szybkiego wzrostu w sieci [10–12]. Acetaldehyd obecny w wodzie poddawanej chlorowaniu może być prekursorem kancerogennego trichloroacetaldehydu (chlorału) [13–15].

W artykule, na podstawie badań przeprowadzonych w latach 2009–2012, omówiono przyczyny pojawiania się

zwiększonych ilości aldehydów w wodach powierzchniowych oraz wykazano zależności między zawartością aldehydów a warunkami atmosferycznymi, takimi jak pora roku, stężenie ozonu i intensywność opadów atmosferycznych.

Materiały i metody badawcze

Próbki opadów atmosferycznych (deszcz, śnieg) pobierano zarówno na terenach miejskich (Poznań), jak i wiejskich (otulina Puszczy Zielonki położona w odległości 30 km od Poznania), natomiast próbki wód powierzchniowych pobierane były z:

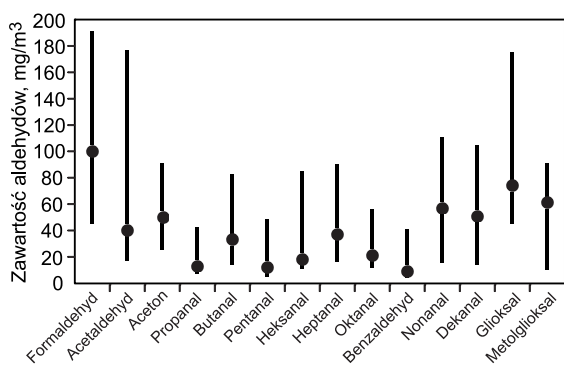
- Bogdanki, rzeki przepływającej przez miejski park im. Adama Wodziczki w Poznaniu,
- Warty przepływającej przez centrum Poznania,
- Jeziora Góreckiego położonego na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego,
- Jeziora Strzeszyńskiego położonego w Poznaniu.

Próbki wody pobierano do butelek o objętości 300 cm^3 . Jeśli próbki nie mogły być analizowane w dniu poboru, zabezpieczano je siarczanem miedzi ($0,5\text{ mg/cm}^3$), a następnie przechowywano w chłodni w temperaturze 4°C .

W celu oznaczenia aldehydów najpierw stosowano proces upochodnienia przy pomocy o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminy (PFBOA), a następnie powstałe oksymy rozdzielano i identyfikowano techniką chromatografii gazowej w połączeniu z detektorem wychwytu elektronów (układ GC/ECD, FISON Instruments GC 8000, kolumna Rtx-5MS, $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$). Standardy o czystości $96 \div 99\%$ pochodziły z firmy Aldrich, a stosowane w analizie rozpuszczalniki organiczne były czystości chromatograficznej i zostały zakupione w firmie Baker. Szczegóły analityczne zoptymalizowanej techniki oznaczania związków karbonylowych zostały opisane we własnych publikacjach [16–18]. Oznaczano 13 aldehydów: C_1 – C_{10} , benzaldehyd, glioksal, metyloglioksal oraz dodatkowo aceton (ten keton pojawiał się we wszystkich badanych próbkach wody). Stosowana metoda analityczna pozwalała na wykrywanie ilości badanych związków rzędu $10\text{ }\mu\text{g/m}^3$. Zawartość ogólnego węgla organicznego oznaczano przy zastosowaniu analizatora OWO AURORA 1030 firmy I.O. Analytical, metodą mokrego utleniania węgla organicznego nadsiarczanem sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) w środowisku kwasowym w temperaturze 100°C . Granica detekcji metody wynosiła $0,1\text{ gC/m}^3$. Pomiary meteorologiczne były realizowane w Wojewódzkim Inspektoracie Ochrony Środowiska w Poznaniu.

Wyniki badań i dyskusja

Badania przeprowadzone w latach 2009–2012 na wodach pochodzących z opadów atmosferycznych wykazały, że ilość naturalnych substancji organicznych w opadach ulega dużym wahaniom – zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) w próbkach deszczu zmieniała się w przedziale od 3 gC/m^3 do 23 gC/m^3 . Średni udział aldehydów w OWO najczęściej wynosił kilka procent, natomiast w pierwszych deszczach po okresie suszy dochodził nawet do kilkunastu procent. Zjawisko to świadczy o tym, że aldehydy należą do związków organicznych, które szybko są wymywane z atmosfery do wód deszczowych. Wykazano, że suma aldehydów w śniegach i deszczach jest wysoka i wahała się średnio w od 300 mg/m^3 do ponad 800 mg/m^3 . W początkowej fazie deszczu, w ciągu pierwszych minut opadów, szczególnie po kilkutygodniowym okresie bez opadów, zawartość aldehydów była jeszcze większa i wynosiła nawet 2800 mg/m^3 . Jak wynika z rysunku 1, który przedstawia zakres stężeń poszczególnych związków karbonylowych, największą ilość w opadach osiągały formaldehyd (191 mg/m^3), acetaldehyd (177 mg/m^3) i glioksal (175 mg/m^3). Są to aldehydy najczęściej występujące w troposferze, które wraz z deszczami łatwo przedostają się na powierzchnię ziemi. Obecność zwiększonych ilości tych aldehydów w deszczach opisano również w pracach [19–22].

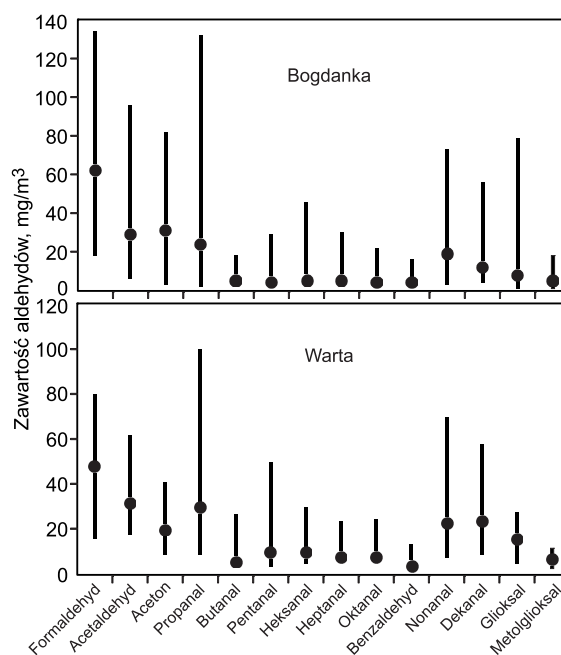


Rys. 1. Występowanie aldehydów w opadach atmosferycznych (zakres i wartość średnia)

Fig. 1. Aldehyde content in precipitation samples (range and the mean)

Roczną sumę opadów deszczu w województwie wielkopolskim przyjmuje się średnio w wysokości 500 mm . Oznaczona średnia suma aldehydów w wodach deszczowych wynosiła około 600 mg/m^3 , co pozwala oszacować roczną depozycję sumy aldehydów w ilości 300 mg/m^2 , w tym roczną depozycję formaldehydu na poziomie 70 mg/m^2 . Jest to wartość porównywalna z roczną depozycją formaldehydu w Los Angeles, oszacowaną na poziomie 80 mg/m^2 , przy średniej wysokości opadów w ciągu roku 380 mm [20].

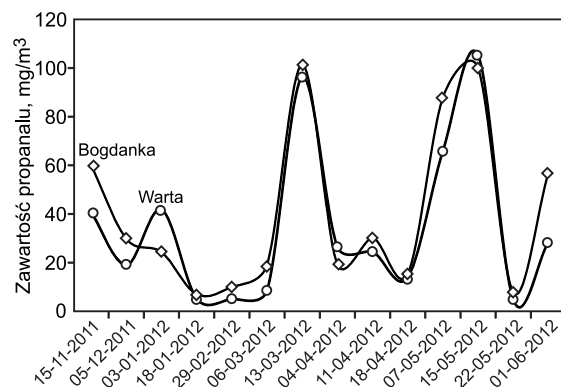
Zawartość aldehydów w próbkach wód powierzchniowych była kilkakrotnie mniejsza niż w opadach. Na rysunku 2 przedstawiono zakres i wartość średnią aldehydów oznaczonych w dwóch rzekach poznańskich – Bogdanie i Warcie. Średnia zawartość sumy aldehydów w próbkach pobranych w centrum Poznania wynosiła odpowiednio 280 mg/m^3 (Bogdanka) oraz 240 mg/m^3 (Warta). Podobnie jak w wodach deszczowych, w wodach rzecznych dominującymi aldehydami były formaldehyd, acetaldehyd i glioksal, obecny był także powszechnie aceton. Cyklicznie natomiast w badanych wodach pojawiały się zwiększone ilości propanalu, nonanal i dekanalu, odpowiednio 134 mg/m^3 , 111 mg/m^3 oraz 105 mg/m^3 . Jak wykazano w pracy [23],



Rys. 2. Występowanie aldehydów w wodach rzecznych (zakres i wartość średnia)

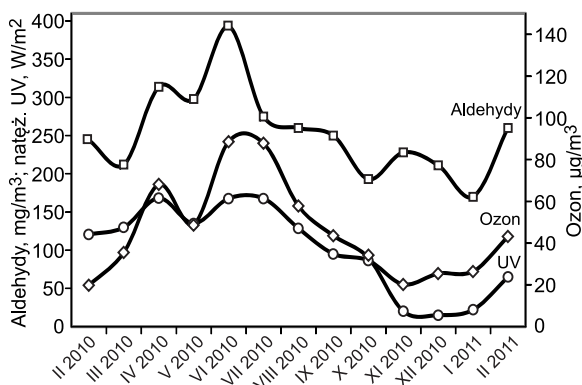
Fig. 2. Aldehyde content in river water samples (range and the mean)

aldehydy te są odpowiedzialne za powstawanie nieprzyjemnego zapachu wód powierzchniowych. Ilości propanalu w Warcie były czasami nawet większe od powszechnie występującego formaldehydu. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany zawartości propanalu w wodach Warty i Bogdanki w czasie od listopada 2011 r. do czerwca 2012 r. Wysoki współczynnik korelacji zmian zawartości propanalu w wodach obu rzek ($r=0,94$) może świadczyć o istotnym wpływie czynników środowiskowych związanych z porą roku na pojawianie się aldehydów. Niektórzy autorzy uważają, że aldehydy są emitowane do otoczenia w czasie wegetacji roślin [6–8]. Emisję tę wiąże się bezpośrednio z oddziaływaniem środowiska, np. chorobotwórczymi szkodnikami, zbyt dużą konkurencją innych roślin, zmianami intensywności promieniowania nadfioletowego czy zawartością ozonu w powietrzu. Stwierdzono wyraźną korelację między zawartością aldehydów a natężeniem promieniowania nadfioletowego (UV) i zwiększoną zawartością ozonu w powietrzu (rys. 4). W przypadku Bogdanki korelacje te wynosiły odpowiednio $0,78$ i $0,73$. Podczas intensywnych deszczów o wysokości przekraczającej 120 mm (w Polsce jest to najczęściej lipiec) odnotowano w wodach



Rys. 3. Zmiany zawartości propanalu w wodach rzecznych

Fig. 3. Propanal content variations in river water samples

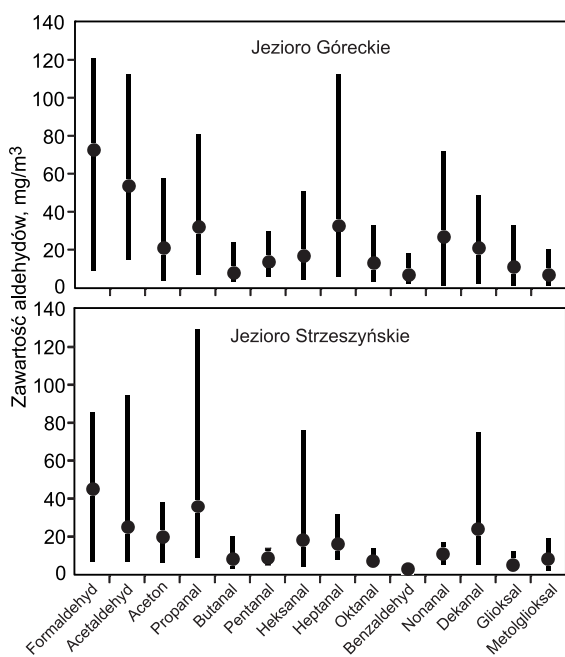


Rys. 4. Zmiany zawartości aldehydów w wodzie rzecznej i ozonu w powietrzu oraz natężenia promieniowania nadfioletowego w czasie badań

Fig. 4. Variations in aldehyde content in river water and ozone content in the air as well as in UV radiation intensity during studies performed

powierzchniowych mniejsze ilości aldehydów niż w kwietniu, kiedy wysokość opadów deszczu wynosiła zaledwie kilka mm. Intensywne deszcze mogą powodować większy stopień rozcieńczenia aldehydów, natomiast przy niewielkich opadach można się spodziewać bardziej skoncentrowanych zanieczyszczeń przedostających się z atmosfery do wód powierzchniowych.

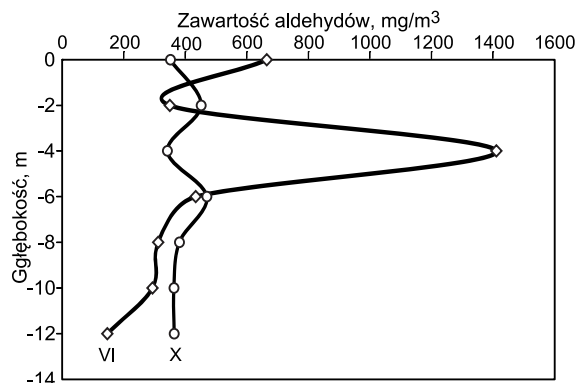
Aldehydy zidentyfikowano również w wodach jeziornych. Na rysunku 5 przedstawiono zakresy zawartości aldehydów oznaczonych w wodzie jeziora Góreckiego i Strzeszyńskiego. Zawartość aldehydów w tych jeziorach zmieniała się znacznie – w Jeziorze Góreckim wynosiła $80\div 640\text{ mg/m}^3$, a w Jeziorze Strzeszyńskim $55\div 435\text{ mg/m}^3$. Zawartość OWO również ulegała zmianom, odpowiednio w zakresach $8\div 18\text{ gC/m}^3$ i $3\div 9\text{ gC/m}^3$. Podobnie jak w wodach deszczowych i rzecznych, w jeziorach najczęściej pojawiającymi się aldehydami były formaldehyd, acetaldehyd oraz propanal, we wszystkich próbkach zidentyfikowano także aceton. W warstwie powierzchniowej jezior



Rys. 5. Występowanie aldehydów w wodach jeziornych (zakres i wartość średnia)

Fig. 5. Aldehyde content in lake water samples (range and the mean)

pojawiały się sezonowo (podczas wegetacji roślin) nonanal i dekanal. Podczas szczególnie słabych opadów (kwiecień 2011 r.) odnotowywano w próbkach pobranych z powierzchni jezior największe ilości aldehydów, podobnie jak to było w przypadku próbek pochodzących z rzek. Istotny wpływ na zawartość aldehydów w jeziorze ma również rozwój życia biologicznego w toni wodnej. Podczas stratyfikacji termicznej, czyli na przełomie wiosny i lata, kiedy w jeziorze powstaje podział na strefy epilimnionu, metalimnionu i hipolimnionu, zauważono, że największa zawartość aldehydów występowała w warstwie środkowej, w której skokowo zachodzą zmiany temperatury, zawartości tlenu oraz pH. Rozwija się tam silnie życie biologiczne, występuje też licznie fitoplankton. Zgodnie z opinią niektórych autorów [24, 25], cykliczne pojawianie się podczas wzmożonej wegetacji zwiększonych ilości aldehydów w warstwie metalimnionu może być związane z fitoplanktonem lub innymi składnikami biocenozy pelagicznej. Na rysunku 6 przedstawiono profil zmian zawartości aldehydów na głębokości Jeziora Góreckiego. Jak wynika z wykresu, suma aldehydów w metalimnionie podczas stratyfikacji termicznej może być kilkakrotnie większa niż w warstwie epilimnionu i może dochodzić nawet do 1400 mg/m^3 . Zauważono również w toni jezior sezonowy wzrost ilości nonanal i dekanal. Jesienna cyrkulacja wody, przyczyniająca się do zaniku stratyfikacji termicznej, prowadzi do wyrównania zawartości aldehydów w profilu głębokości jeziora. W pracy [26] wykazano, że obecność fitoplanktonu w wodzie ujmowanej przez zakłady wodociągowe jest niepożądana, gdyż przyczynia się do wzrostu ilości aldehydów powstających w procesie ozonowania. Pojawiający się natomiast powszechnie w wodach powierzchniowych acetaldehyd może być prekursorem szkodliwego dla zdrowia aldehydu trichlorooctowego (chloralu), który tworzy się w procesie chlorowania wody. Związek ten powstaje tak długo, jak długo obecny jest w wodzie chlor [13].



Rys. 6. Profil zawartości aldehydów w wodzie Jeziora Góreckiego
Fig. 6. Aldehyde content profile in Gorekie Lake water samples

Podsumowanie

Aldehydy występują powszechnie w środowisku wodnym – wymywane z troposfery wraz z opadami przedostają się do wód powierzchniowych, przy czym przy niewielkich opadach atmosferycznych mogą wystąpić większe ilości tych zanieczyszczeń w wodach deszczowych. Do powstawania aldehydów przyczyniają się również składniki biocenozy zawarte w toni wodnej. Badania wykazały, że suma aldehydów wymywanych z troposfery przez opady atmosferyczne może osiągać nawet wartość 2800 mg/m^3 .

Stwierdzono, że w wodach powierzchniowych średnia zawartość aldehydów była kilkakrotnie mniejsza niż w opadach atmosferycznych, lecz w sezonie stratyfikacji termicznej w warstwie metalimnionu jezior ilość aldehydów znacząco wzrastała. W czasie wegetacji roślin odnotowano wyraźne zwiększenie zawartości nonanal i dekanal w wodach powierzchniowych mogące wpływać na zmiany organoleptyczne wody. Wykazano, że formaldehyd, acetaldehyd, propanal, glioksal i metyloglioksal należały do grupy aldehydów najczęściej identyfikowanych w środowisku wodnym.

LITERATURA

1. P. ANDRZEJEWSKI, A. DĄBROWSKA, L. FIJOLEK, F. SZWEDA: Dimetyloamina jako prekursor N-nitrozodimetyloaminy i formaldehydu w wodzie (Dimethylamine as a precursor to N-nitrosodimethylamine and formaldehyde in water). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 25–28.
2. R. KIEBER, M.F. RHINES, J.D. WILLEY, G.B. AVERY Jr.: Rainwater formaldehyde: Concentration, deposition and photochemical formation. *Atmospheric Environment* 1999, Vol. 33, pp. 3659–3667.
3. S.N. MATSUNAGA, B. ALEX, A.B. GUENTHER, Y. IZAWA, C. WIEDINMYER, J.P. GREENBERG, K. KAWAMURA: Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls. *Atmospheric Environment* 2007, Vol. 41, pp. 790–796.
4. P. WARNECK: Multi-phase chemistry of C₂ and C₃ organic compounds in the marine atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2005, Vol. 51, pp. 119–159.
5. G. OBERMEYER, S.M. ASCHMANN, R. ATKINSON, J. AREY: Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 2009, Vol. 43, pp. 3736–3744.
6. Z. HU, B. SHEN, Y. LUO, F. SHEN, H. GAO, R. GAO: Aldehyde volatiles emitted in succession from mechanically damaged leaves of poplar cuttings. *Journal of Plant Biology* 2008, Vol. 51, No. 4, pp. 269–275.
7. Z. HU, P. LENG, Y. SHEN, W. WANG: Emissions of saturated C₆–C₁₀ aldehydes from poplar (*Populus simonii* × *P. pyramidalis* ‘Opera 8277’) cuttings at different levels of light intensity. *Journal of Forestry Research* 2011, Vol. 22, No. 2, pp. 233–238.
8. J. WILDT, K. KOBEL, G. SCHUH-THOMAS, A.C. HEIDEN: Emission of oxygenated volatile organic compounds from plants. Part II: Emission of saturated aldehydes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2003, Vol. 45, No. 2, pp. 173–196.
9. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters. *Science of the Total Environment* 2013, Vol. 452–453, pp. 1–9.
10. N. HOMANN, T. KOIVOSTO, T. NOSOVA, K. JOKELAINEN, M. SALASPURO: Effect of acetaldehyde on cell regeneration and differentiation of the upper gastrointestinal tract mucosa. *Journal of the National Cancer Institute* 1997, Vol. 22, pp. 1692–1697.
11. M. SOFFRITTI, C. MALTONI, F. MAFFEI, R. BIAGI: Formaldehyde: An experimental multipotential carcinogen. *Toxicology and Industrial Health* 1989, Vol. 5, pp. 699–730.
12. M. TAKAHASHI, H. OKAMIYA, F. FURUKAWA, K. TOYODA, H. SATO, K. IMAIDA, Y. HAYASHI: Effects of glyoxal and methylglyoxal administration on gastric carcinogenesis in Wistar rats after initiation with N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine. *Carcinogenesis* 1989, Vol. 10, pp. 1925–1927.
13. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Controversis about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 2201–2208.
14. B.K. KOUJONOU, G.L. LEBEL: Halogenated acetaldehydes: Analysis, stability and fate in drinking water. *Chemosphere* 2006, Vol. 64, pp. 795–802.
15. L. BARROTT: Chloral hydrate: formation and removal by drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 2004, Vol. 53, No. 6, pp. 381–390.
16. J. NAWROCKI, A. DĄBROWSKA, A. BORCZ: Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 19, pp. 4893–4901.
17. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Research* 2002, Vol. 37, No. 13, pp. 1161–1169.
18. H.H. JELEŃ, A. DĄBROWSKA, D. KLENSPORF, J. NAWROCKI, E. WĄSOWICZ: Determination of C₃–C₁₀ aliphatic aldehydes using PFBHA derivatization and solid phase microextraction (SPME). Application to the analysis of beer. *Chemia Analityczna* 2004, Vol. 49, pp. 869–880.
19. H. SAKUGAWA, I. KAPLAN, L.S. SHEPARD: Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment* 1993, Vol. 27B, pp. 203–219.
20. K. KAWAMURA, S. STEINBERG, L. NG, I.R. KAPLAN: Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment* 2001, Vol. 35, No. 23, pp. 3917–3926.
21. X. GANG, S. HANGBO, I. XINQIHG, L. YINGCHUN: The annual characteristics of rainwater HCHO in Guiyang City. *Clean-Soil Air Water* 2010, Vol. 38, pp. 726–731.
22. R. SEFIOGLU, M. ODABASI, E. CETIN: Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment* 2006, Vol. 366, pp. 809–818.
23. T. ZARRA, V. NADDEO, V. BELGIORNO, M. REISER, M. KRANERT: Odour monitoring of small waste-water treatment plant located in sensitive environment. *Water Science and Technology* 2008, Vol. 58, pp. 89–94.
24. E. JALLIFFIER-MERLON, J.-C. MARTY, V. DENANT, A. SALIOT: Phytoplanktonic sources of volatile aldehydes in the river Rhône estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1991, Vol. 32, pp. 463–482.
25. A. IANORA, A. MIRALTO: Toxicogenic effect of diatoms on grazers, phytoplankton and other microbes: A review. *Ecotoxicology* 2010, Vol. 19, pp. 493–511.
26. F. HAMMES, S. MEYLAN, E. SALHI, O. KOSTER, T. EGLI, U. von GUNTEN: Formation of assimilable organic carbon (AOC) and specific natural organic matter (NOM) fraction during ozonation of phytoplankton. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 1447–1454.

Dąbrowska, A. Possible Reasons for Elevated Aldehyde Levels in Surface Waters. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 3, pp. 13–16.

Abstract: Aldehydes are organic compounds widely present in natural environment. The studies performed demonstrated that total content of aldehydes washed out from the troposphere by precipitation may amount to 2800 mg/m³. The average aldehyde content in surface waters was a few times lower than in rainwater. However, during thermal

stratification season (spring and summer) aldehyde concentration in the metalimnion of lakes significantly increased. A significant increase in concentration of nonanal and decanal in surface waters was recorded during plant vegetation period. Formaldehyde, acetaldehyde, propanal, glyoxal, and methylglyoxal were found to be the most frequently identified aldehydes in aqueous environment.

Keywords: Water quality, carbonyl compounds, total organic carbon, precipitation.