

Agnieszka Włodyka-Bergier, Tomasz Bergier

Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa

Substancje organiczne pochodzenia naturalnego powszechnie występują zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w płytkich wodach podziemnych. Substancje te nadają wodzie smak, zapach, a także zwiększają intensywność barwy oraz zapotrzebowanie wody na koagulanty i środki dezynfekcyjne, jak również powodują zużycie chloru w sieci wodociągowej i tym samym mogą być powodem wtórnego zanieczyszczenia mikrobiologicznego wody [1, 2]. Poza tym substancje organiczne, reagując z chlorem i innymi utleniaczami chemicznymi, stają się prekursorami wielu ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji wody [3–6]. Jakkolwiek dwutlenek chloru stopniowo wypiera chlor gazowy i podchloryn sodu, to jednak chlorowanie wody jest ciągle dominującą metodą jej dezynfekcji. Podczas reakcji chloru z substancjami organicznymi powstają w wodzie niebojętne dla zdrowia halogenowe związki organiczne. Głównymi ubocznymi produktami chlorowania wody są trójhalometany (THM), kwasy halogenooctowe (HAA), halogenoacetonitryle (HA), halogenoketony (HK), wodzian chloralu (CH) i chloropikryna (CP) [7, 8]. Ich zawartość w chlorowanej wodzie zależy od wielu czynników, takich jak dawka chloru, pH, temperatura, zawartość bromków, a także ilość i właściwości naturalnych substancji organicznych obecnych w oczyszczanej wodzie [3, 4, 9].

W celu określenia jakości substancji organicznych w próbce wody, oprócz zawartości węgla organicznego, oznacza się inne wskaźniki mające na celu przybliżenie charakteru związków organicznych. Wielu badaczy oznacza absorbancję właściwą w nadfiolecie (SUVA). Próbkę wody zawierającą w swoim składzie hydrofobowe aromatyczne wielkocząsteczkowe frakcje substancji organicznych (takie jak kwasy humusowe i fulwowe) charakteryzują się większą absorbancją w nadfiolecie i większą wartością absorbancji właściwej, natomiast obecność frakcji hydrofilowych daje mniejsze wartości obu tych wskaźników [7, 10]. Innym sposobem charakterystyki substancji organicznych w wodzie jest oznaczanie frakcji węgla organicznego – ogólnego (OWO), rozpuszczonego (RWO), w tym biodegradowalnego (BRWO), oraz przyswajalnego (PWO) [11], a także poszczególnych związków czy grup związków [12–14].

W badaniach własnych do charakterystyki substancji organicznych wykorzystano metodę zaproponowaną

w pracach [10, 12, 15]. Polega ona na rozdzieleniu substancji organicznych na złożach jonowymiennych na sześć frakcji: kwasy hydrofobowe (HPOA), zasady hydrofobowe (HPOB), hydrofobowe związki obojętne (HPON), kwasy hydrofilowe (HPIA), zasady hydrofilowe (HPIB) oraz hydrofilowe organiczne związki obojętne (HPIN). Poszczególne frakcje zawierają następujące związki organiczne [16–18]:

– 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 odplywie ze złoża DAX-8 przy $pH \approx 7$ (które mogą być wyekstrahowane kwasem solnym), białka, 1- i 2-pierścieniowe aromatyczne aminy (poza pirydyną i alkilami z wysoką masą cząsteczkową),

– HPON: węglowodory; alifatyczne alkohole ($>C_5$), amidy, estry, ketony i 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 substancji organicznych znajdujących się w wodzie pozwala na poznanie potencjału powstawania ubocznych produktów dezynfekcji każdej wydzielonej grupy związków i pozwala poznać główne prekursory tych poszczególnych produktów.

Celem badań było zdefiniowanie prekursorów lotnych produktów ubocznych chlorowania wody w krakowskiej sieci wodociągowej, takich jak:

– z grupy trójhalometanów: trichlorometan (TCM), bromodichlorometan (BDCM), dibromochlorometan (DBCM) i tribromometan (TBM),

– z grupy halogenoacetonitryli: trichloroacetonitryl (TCA), dichloroacetonitryl (DCA), bromochloroacetonitryl (BCA) i dibromoacetonitryl (DBA),

– z grupy halogenoketonów: 1,1-dichloropropanon (1,1-DCP) i 1,1,1-trichloropropanon (1,1,1-TCP),

– wodzian chloralu,

– chloropikryna.

Materiały i metody

Badaniom poddano próbki wody oczyszczonej (przed dezynfekcją), pobrane z zakładów wodociągowych „Raba” i „Bielany”, które w procesie dezynfekcji stosują chlor. Woda z zakładu „Bielany” charakteryzowała się większą zawartością RWO ($5,03 \text{ gC/m}^3$) oraz większą wartością SUVA ($1,4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$) w porównaniu do wody z zakładu „Raba” (RWO – $3,26 \text{ gC/m}^3$, SUVA – $0,8 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$). Zakład wodociągowy „Raba” zaopatruje w wodę południową część Krakowa. Woda ujmowana jest ze zbiornika dobczyckiego, a następnie oczyszczana w procesach ozonowania, koagulacji solami glinu oraz filtracji pospiesznej na złożach piaskowych. Zakład „Bielany” zaopatruje zachodnią część Krakowa, ujmując wodę z Sanki, która przed dezynfekcją jest oczyszczana na filtrach powolnych.

Przed przystąpieniem do 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 rozdzielania związków organicznych zastosowano zmodyfikowaną metodę frakcjonowania zaproponowaną w pracach [15, 19]. Wyizolowanie poszczególnych frakcji substancji organicznych wykonano za pomocą trzech rodzajów złożów jonowymiennych, tj. DAX-8 – złożo niejonowe (Supelco), AG-MP 50 – złożo kationowe (Bio-Rad) oraz WA-10 – słaby anionit (Supelco). Frakcjonowanie substancji organicznych przeprowadzono stosując małe (ok. 8 cm^3) objętości złożów umieszczonych w szklanych kolumnach, odpowiednio wyskalowanych do frakcjonowania próbki wody o objętości 500 cm^3 [20, 21]. Przed umieszczeniem w kolumnach złoża były kondycjonowane w NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) przez 24 h, następnie ekstrahowane przez 24 h sekwencją rozpuszczalników metanol–aceton–metanol w aparacie Soxhleta [16]. Złoża po ekstrakcji były płukane w kolumnach wodą o wysokiej czystości aż do momentu, kiedy przewodność właściwa próbki wody opuszczającej złożo była mniejsza niż $2 \mu\text{S/cm}$. Przed każdym frakcjonowaniem złoża zostały przepłukane 100 cm^3 NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$), 100 cm^3 HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) i 300 cm^3 wody. Szczegółowa procedura frakcjonowania próbki wody na złożach jonitowych była następująca [19, 20]:

- próbkę wody przefiltrowaną przez sączkę membranową o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ doprowadzano do $\text{pH}=7$ i przepuszczono przez pierwszą kolumnę wypełnioną złożem DAX-8; hydrofobowe związki obojętne zostały następnie wyekstrahowane etanolem (bezwodny, 99,8%, POCh), który następnie odpędzono w temperaturze 40°C ,

- wyciek z pierwszej kolumny doprowadzono do $\text{pH}=10$ i przepuszczono przez kolejne złożo z DAX-8; zatrzymane w złożu hydrofobowe związki zasadowe zdesorbowano 25 cm^3 HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$),

- wyciek z drugiej kolumny zakwaszono do $\text{pH}=2$ i przepuszczono przez trzecie złożo DAX-8; zaadsorbowane hydrofobowe kwasy wymyto następnie 25 cm^3 NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$),

- kwasowy wyciek z trzeciej kolumny przepuszczono przez czwartą kolumnę ze złożem AG-MP-50; hydrofilowe organiczne związki zasadowe wymyto z kolumny 25 cm^3 NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$),

- wyciek z czwartej kolumny ($\text{pH}=2$) przepuszczono przez piątą kolumnę ze słabym anionitem WA-10; zaadsorbowane na tym złożu hydrofilowe frakcje kwasowe wymyto 25 cm^3 NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$),

- hydrofilowe związki obojętne pozostały w wycieku, który przeszedł przez wszystkie kolumny.

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

W celu zbadania potencjału tworzenia poszczególnych ubocznych produktów chlorowania, do próbek wody dodano tyle podchlorynu sodu, aby po 24 h uzyskać pozostały chlor wolny w ilości $3\div 5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. Wszystkie próbki doprowadzono do $\text{pH}=7$ przy pomocy kwasu siarkowego lub zasady sodowej oraz buforu fosforanowego. Chlorowane próbki wody były przechowywane w temperaturze $25\pm 2^\circ\text{C}$ w butelkach z ciemnego szkła z uszczelką pokrytą PTFE.

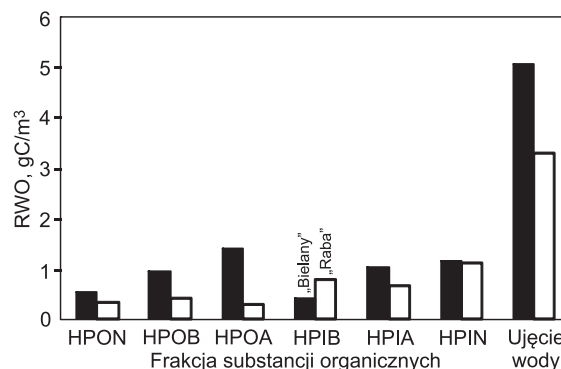
Po 24 h dokonano analizy powstałych lotnych produktów ubocznych chlorowania przy pomocy chromatografu gazowego Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Jako gaz nośny używany był hel. Rozdziła związków dokonano na kolumnie kapilarnej RxiTM-5ms (Restek) (grubość filmu $0,5 \mu\text{m}$; długość kolumny 30 m; średnica wewnętrzna kolumny $0,25 \text{ mm}$). Analizowane lotne związki (THM, HA, HK, CH i CP) wyekstrahowano z próbki wody przy pomocy MTBE (eter metyloowo-tert-butylowy) i analizowano metodą GS-MS. Zastosowano następujący program temperaturowy – 35°C (9,5 min) do 200°C (0 min), narost temperatury $40^\circ\text{C}/\text{min}$. Granica oznaczalności poszczególnych związków wynosiła $0,01 \text{ mg/m}^3$.

Zawartość chloru wolnego oznaczono metodą kolorymetryczną z DPD (N,N-dietylofenylendiamina) zgodnie z PN-ISO 7393-2 na spektrofotometrze Aurius 2021 UV-Vis (Cecil Instruments). Granica oznaczalności tej metody wynosiła $0,03 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. RWO oznaczano zgodnie z PN-EN 1484. Do utlenienia związków organicznych w fazie ciekłej stosowano nadsiarczan sodu (100°C , 2 h). Dwutlenek węgla, który powstał w wyniku utleniania związków organicznych oznaczono na Trace Ultra DSQII GC-MS (Thermo Scientific). Granica oznaczalności tej metody wynosiła $0,3 \text{ gC/m}^3$.

Dyskusja wyników badań

Charakterystyka substancji organicznych

Wyniki analizy RWO próbek wody przedstawiono na rysunku 1. Woda z zakładu „Bielany” charakteryzowała się większą zawartością frakcji hydrofobowych (53%) w stosunku do hydrofilowych (47%). Dominującą frakcją w tej próbce wody była frakcja HPOA reprezentująca kwasy hydrofobowe (25%). Zaobserwowano również

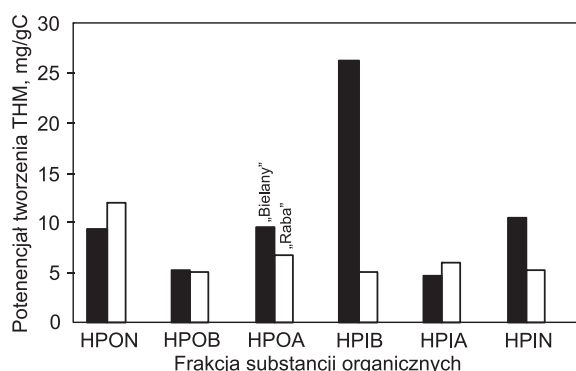


Rys. 1. Zawartość frakcji organicznych w wodzie
Fig. 1. Organic fractions present in the water

duży udział frakcji HPIN (21%), HPIA (19%) oraz HPOB (18%). Najmniejszy udział w składzie substancji organicznych miały frakcje HPON (10%) oraz HPIB (8%). Pomimo starannego przygotowania i płukania złóż nie udało się uniknąć przedostania się do rozfrakcjonowanych próbek zanieczyszczeń ze złóż. Suma RWO z wszystkich frakcji była większa o około 8% od próbki przed frakcjonowaniem. Spotykane w literaturze tzw. brudzenie złóż wynosi nawet do 15% [15]. Z kolei woda z zakładu „Raba” miała więcej frakcji hydrofilowych (29%) w stosunku do hydrofobowych (71%). Spośród wszystkich analizowanych frakcji substancji organicznych, najbardziej dominowała 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%, zaś HPOA – 12%. Suma RWO z poszczególnych frakcji w stosunku do wody przed frakcjonowaniem różniła się o około 9%.

Potencjał tworzenia trójhalemetanów

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia trójhalemetanów (sumy TCM, BDCM, DBCM i TBM) przez poszczególne frakcje substancji organicznych przedstawiono na rysunku 2. Wartości potencjału tworzenia rozpatrywanych THM wahały się w granicach 4÷26 mg/gC (RWO). Większą reaktywnością charakteryzowały się frakcje substancji organicznych w wodzie z zakładu „Bielany”. Najbardziej reaktywna w tej próbce była frakcja HPIB (26,27 mg/gC), stosunkowo duży potencjał tworzenia się THM zaobserwowano również w przypadku frakcji HPIN (10,52 mg/gC), HPOA (8,86 mg/gC) oraz HPON (9,34 mg/gC). Próbkę wody z zakładu „Raba” charakteryzowała się mniejszą reaktywnością do tworzenia THM w stosunku do wody z zakładu „Bielany”. Dominującą frakcją w tworzeniu tych związków była frakcja HPON (12,04 mg/gC), przy czym potencjał tworzenia THM pozostałych frakcji był podobny i wynosił 4,28÷5,60 mg/gC. Udział frakcji HPON również został opisywany w literaturze [15], z tym że reaktywność tej frakcji odnosiła się głównie w stosunku do tworzenia TCM.

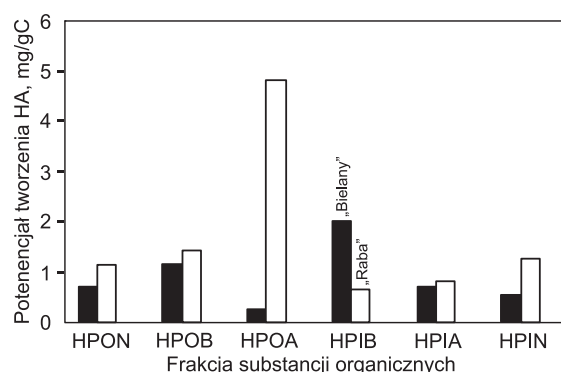


Rys. 2. Potencjał tworzenia trójhalemetanów w wodzie
Fig. 2. Potential for the formation of trihalomethanes in water

Podobne badania wykonane przez innych autorów potwierdzają udział wymienionych frakcji w powstawaniu trójhalemetanów. W pracy [17] wykazano, że frakcja HPIB była jedną z najbardziej reaktywnych w tworzeniu THM. W innych badaniach [2] frakcja HPOA była wskazana jako główny prekursor tworzenia THM. Badania omówione w pracy [19] wykazały natomiast największy udział frakcji HPIN i HPOA w tworzeniu THM.

Potencjał tworzenia halogenoacetonitryli

Wyniki badań nad potencjałem tworzenia halogenoacetonitryli (suma TCA, DCA, BCA i DBA) przedstawiono na rysunku 3. Wartości potencjału tworzenia się tych związków wahały się w granicach 0,27÷4,82 mg/gC. Większe powinowactwo do tworzenia tych związków wykazały substancje organiczne w wodzie z zakładu „Raba”. Najbardziej reaktywna w tej próbce wody okazała się frakcja HPOA (4,82 mg/gC), następnie HPOB (1,45 mg/gC), HPIN (1,28 mg/gC) i HPON (1,17 mg/gC). Frakcje HPIB i HPIA wykazały najmniejszy potencjał tworzenia halogenoacetonitryli (0,65 mg/gC i 0,83 mg/gC).

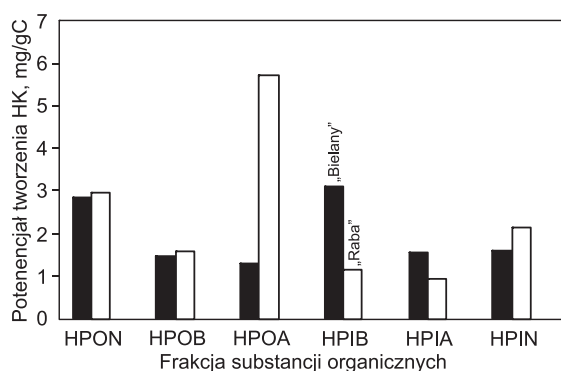


Rys. 3. Potencjał tworzenia halogenoacetonitryli w wodzie
Fig. 3. Potential for the formation of halogenoacetonitriles in water

Analiza potencjału tworzenia halogenoacetonitryli przez frakcje substancji organicznych w wodzie z zakładu „Bielany” wykazała największą reaktywność frakcji HPIB (2,01 mg/gC). Inne frakcje również brały udział w tworzeniu się HA, ale w mniejszym stopniu. Potencjał tworzenia tych związków przez frakcję HPOB wynosił 1,15 mg/gC, a frakcji HPON i HPIA 0,69 mg/gC. Najmniejszy potencjał tworzenia zaobserwowano w przypadku frakcji HPIN (0,54 mg/gC) oraz HPOA (0,27 mg/gC). Głównymi prekursorami halogenoacetonitryli były aminokwasy, białka i inne związki organiczne zawierające azot [22], co potwierdza największą reaktywność frakcji HPIB (w skład której wchodzi aminokwasy) w przypadku próbki wody z zakładu „Bielany”.

Potencjał tworzenia halogenoketonów

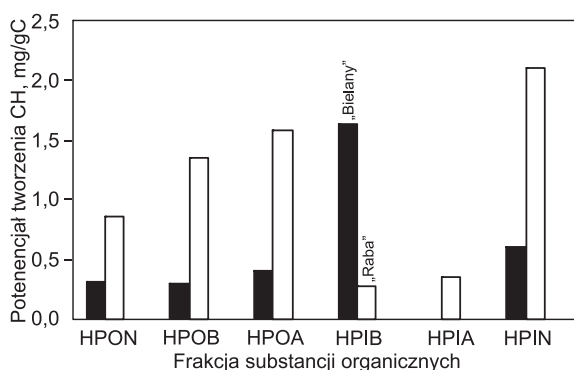
Wyniki badań nad potencjałem tworzenia halogenoketonów (suma 1,1,1-TCP i 1,1-DCP) przedstawiono na rysunku 4. Potencjał tworzenia wszystkich analizowanych halogenoketonów w przypadku frakcji substancji organicznych w wodzie z zakładu „Raba” wahał się w granicach 0,95÷5,72 mg/gC, natomiast z zakładu „Bielany” 1,31÷3,11 mg/gC. Najbardziej reaktywną frakcją w wodzie z zakładu „Raba” była frakcja HPOA (5,72 mg/gC), natomiast pozostałe frakcje tej wody miały mniejsze powinowactwo do tworzenia HK. Potencjał tworzenia się halogenoketonów w przypadku pozostałych frakcji wynosił 2,97 mg/gC (HPON), 2,15 mg/gC (HPIN), 1,61 mg/gC (HPOB), 1,19 mg/gC (HPIB) oraz 0,95 mg/gC (HPIA). W przypadku wody z zakładu „Bielany” nie było jednej dominującej frakcji biorącej udział w tworzeniu HK, jednak największy udział w powstawaniu tych związków miała frakcja HPIB (3,11 mg/gC), a następnie HPON (2,84 mg/gC). Pozostałe frakcje miały podobny potencjał tworzenia HK, od 1,31 mg/gC (HPOA) do 1,61 mg/gC (HPIN).



Rys. 4. Potencjał tworzenia halogenoketonów w wodzie
Fig. 4. Potential for the formation of halogenoketones in water

Potencjał tworzenia wodzianu chloralu

Wyniki badań dotyczących potencjału tworzenia wodzianu chloralu przedstawiono na rysunku 5. Większym potencjałem tworzenia wodzianu chloralu charakteryzowały się frakcje wydzielone z wody z zakładu „Raba” – od 0,31 mg/gC (HPIB) do 2,11 mg/gC (HPIN). Dominującą frakcją biorącą udział w tworzeniu CH w wodzie z zakładu „Bielany” była frakcja HPIB (1,64 mg/gC). Udział pozostałych frakcji w tworzeniu CH był niewielki i wynosił od 0,00 mg/gC (HPIA) do 0,60 mg/gC (HPIN). Prekursorami tworzenia CH były aminokwasy należące do grupy związków izolowanych w ramach frakcji HPIB oraz produkty ich utlenienia – aldehydy (HPIN) [14, 23]. W procesie oczyszczania wody w zakładzie „Raba” stosowane jest ozonowanie, z czego wynikał dominujący udział frakcji HPIN w tworzeniu związków. Można przypuszczać, że w przypadku wody z zakładu „Bielany” prekursorami były głównie aminokwasy.

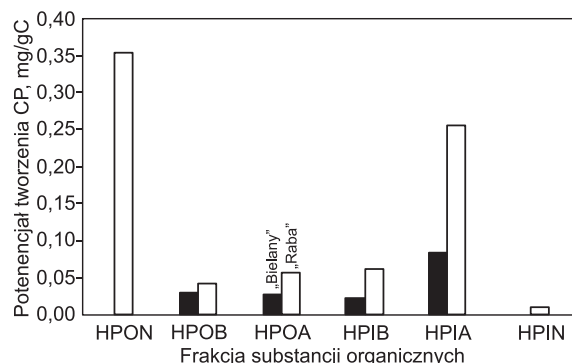


Rys. 5. Potencjał tworzenia wodzianu chloralu w wodzie
Fig. 5. Potential for chloral hydrate formation in water

Potencjał tworzenia chloropikryny

Potencjał tworzenia chloropikryny przez poszczególne frakcje substancji organicznych w wodzie przedstawiono na rysunku 6. Frakcje obecne w wodzie z zakładu „Raba” charakteryzowały się większym potencjałem tworzenia CP (0,01 ÷ 0,35 mg/gC) w stosunku do próbek wydzielonych z wody z zakładu „Bielany” (0,00 ÷ 0,08 mg/gC). W przypadku analizy frakcji substancji organicznych w wodzie z zakładu „Raba” zaobserwowano, że wszystkie frakcje brały udział w tworzeniu się CP, z tym że największe powinowactwo do tworzenia tego związku miały frakcje HPON (0,35 mg/gC) i HPIA (0,25 mg/gC). Analizując wyniki badań nad potencjałem tworzenia CP przez frakcje substancji

organicznych wydzielonych z próbki wody z zakładu „Bielany” stwierdzono, że w powstawaniu tego związku brały udział tylko frakcje HPOB, HPOA, HPIB i HPIA. Potencjał tworzenia CP w przypadku tych frakcji był bardzo mały i wynosił od 0,02 mg/gC (HPIB) do 0,08 mg/gC (HPIA).



Rys. 6. Potencjał tworzenia chloropikryny w wodzie
Fig. 6. Potential for chloropicrin formation in water

W przedstawionych badaniach frakcje substancji organicznych scharakteryzowano tylko poprzez pomiar zawartości węgla organicznego, nie analizowano natomiast obecności azotu organicznego. W badaniach innych autorów [24] zauważono związek pomiędzy powstawaniem halogenonitrometanów (HNM) a takimi wskaźnikami, jak RWO, rozpuszczony azot organiczny (RAO) czy też stosunek RWO/RAO. Zaobserwowano również zwiększenie ilości HNM, kiedy stosowano większe ilości azotu w stosunku do węgla. Stosunkowo wysokie ilości HNM mogą powstawać także w niewielkiej obecności azotu organicznego w wodzie.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na wytypowanie głównych prekursorów lotnych ubocznych produktów utleniania chlorem w krakowskiej sieci wodociągowej zasilanej z zakładów oczyszczania wody „Raba” i „Bielany”. Analiza zawartości węgla organicznego w rozfrakcjonowanych substancjach organicznych obecnych w próbkach wody pozwoliła stwierdzić, że woda z zakładu „Bielany” charakteryzowała się większą zawartością frakcji hydrofobowych (>52%), z dominującą frakcją kwasów hydrofobowych (25%), do której należą kwasy humusowe. Woda z zakładu „Raba” zawierała natomiast większą ilość związków hydrofilowych (71%), a dominującą frakcją był hydrofilowe i hydrofobowe związki obojętne (30%), do których zalicza się między innymi aldehydy powstające podczas ozonowania wody.

Substancje organiczne obecne w wodzie z zakładu „Bielany” były bardziej reaktywne, biorąc pod uwagę powstawanie trójhalometanów, przy czym największe powinowactwo do tworzenia tych związków miały hydrofilowe frakcje zasadowe. Substancje organiczne obecne w wodzie z zakładu „Raba” miały natomiast większy potencjał tworzenia halogenoacetonitryli oraz halogenoketonów. Substancje te były również bardziej reaktywne w stosunku do powstawania wodzianu chloralu i chloropikryny. Hydrofilowe i hydrofobowe związki obojętne wytypowano jako główne prekursory wodzianu chloralu w wodzie z zakładu „Raba”, natomiast zasadowe frakcje hydrofilowe substancji organicznych w wodzie z zakładu „Bielany” miały największy potencjał tworzenia wodzianu chloralu. Potencjał tworzenia chloropikryny był najmniejszy spośród wszystkich

rozpatrywanych związków w wodzie z obu zakładów wodociągowych. Substancje organiczne obecne w wodzie z zakładu „Raba” miały jednak większe powinowactwo do tworzenia trichloronitrometanu, a szczególnie zawarte w niej obojętne frakcje hydrofobowe oraz związki wchodzące w skład hydrofilowych związków kwasowych.

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

LITERATURA

1. A. GUMIŃSKA, M. KŁOS, A. PAWŁOWSKA: Disinfection byproducts precursors removal from dam reservoir water. *Archives of Environmental Protection* 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 39–50.
2. Q. WEI, 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. *Environmental Monitoring and Assessment* 2008, Vol. 141, pp. 347–357.
3. A. JANCEWICZ, U. DMITRUK, A. KWIATKOWSKA: Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 25–29.
4. A. DĄBROWSKA, K. BINKIEWICZ, J. NAWROCKI: Badanie zawartości benzofenonów w wodach powierzchniowych z wykorzystaniem techniki GC-ECD. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 57–60.
5. J. NAWROCKI, L. FIJOŁEK: Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody, *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 3–16.
6. P. ANFRZEJEWSKI, Ł. NAWROCKI, J. NAWROCKI: Rola dwutlenku manganu (MnO₂) w powstawaniu N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w reakcji dimetyloaminy (DMA) z wybranymi utleniaczami w roztworach wodnych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 25–29.
7. N. ATEŞ, M. KITIS, U. YETIS: Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research* 2007, Vol. 41, No. 18, pp. 4139–4148.
8. J. KIM, Y. CHUNG, D. SHIN, M. KIM, Y. LEE, Y. LIM, D. LEE: Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* 2001, Vol. 151, pp. 1–9.
9. R. SADIQ, M. RODRIGUEZ: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. *Science of the Total Environment* 2004, Vol. 321, pp. 21–46.
10. S. GOLFINOPOULOS, A. NIKOLAOU: Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination* 2005, Vol. 176, pp. 13–24.
11. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Część 1. Wyd. UAM Poznań, PWN, Warszawa 2010.
12. A. WŁODYKA-BERGIER, T. BERGIER: The influence of humic substances on the trihalomethanes (THMs) formation in chlorinated surface water. *Polish Journal of Environmental Studies* 2009, Vol. 18, No. 2B, pp. 64–68.
13. J. HUANG, N. GRAHAM, M.R. TEMPLETON, Y. ZHANG, C. COLLINS, M. NIEUWENHUIJSEN: A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 3009–3018.
14. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Powstawanie aldehydów pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w uzdatnianiu wody. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 3, ss. 54–56.
15. T. MARHABA, Y. PU, K. BENGRAINE: Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials* 2003, Vol. B101, pp. 43–53.
16. V. KANOKKANTAPONG, T. MARHABA, P. PAVASANT, B. PANYAPINYOPHOL: Characterization of haloacetic acid precursors in source water. *Journal of Environmental Management* 2006, Vol. 80, pp. 214–221.
17. T. MARHABA, 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* 200, Vol. A74, pp. 133–147.
18. J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 547–558.
19. B. PANYAPINYOPOL, T. MARHABA, V. KANOKKANTAPONG, P. PAVASANT: Characterization of precursors to trihalomethane formation in Bankok source water. *Journal of Hazardous Materials* 2005, Vol. B120, pp. 229–236.
20. P. NAMOUR, 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* 1998, Vol. 32, No. 7, pp. 2224–2231.
21. P. ROCCARO, F. VAGLIASINDI: Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: Comparison and applicability. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 744–750.
22. E. ZBIEĆ, J.R. DOJLIDO: Oznaczanie halogenoacetonitryli w wodzie do picia. *Ochrona Środowiska* 2001, vol. 23, nr 4, ss. 27–30.
23. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Kontrowersje związane z powstawaniem chloralu w wodzie dezynfekowanej chlorem. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 35–40.
24. J. HU, H. SONG, J. ADDISON, T. KARANFIL: Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 1, pp. 105–114.

Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. Characterization of Precursors to Volatile Water Chlorination By-products in the Krakow Water Distribution System. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 29–33.

Abstract: The main focus of the study is the influence of the organic matter quality on the potential of chlorination by-products formation. Water samples were analyzed for the content of trihalomethanes (trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane), halogenoacetonitriles (trichloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, bromochloroacetonitrile, dibromoacetonitrile), halogenoacetones (1,1-dichloropropanone, 1,1,1-trichloropropanone), chloral hydrate and chloropicrin. The experiments were conducted with treated water samples (collected before disinfection with chlorine) from

the water treatment plants Raba and Bielany, which provide the city of Krakow with municipal water. The organic substances present in the water were made subject to fractionation on ion-exchange resins (DAX-8, AG-MP-50 and WA-10). The products obtained from fractionation, *i.e.* hydrophobic and hydrophilic acids, hydrophobic and hydrophilic bases, and hydrophobic and hydrophilic neutral fractions, were chlorinated in water with sodium hypochlorite for 24 h. Chlorination by-products were analyzed by gas chromatography. Based on the analysis of the results obtained, the fractions characterized by the highest affinity for the formation of particular groups of volatile organic water chlorination by-products were determined.

Keywords: Chlorination by-products, natural organic matter, fractionation.