

Marian Kucharski

Analiza zmian ilości ubocznych produktów chlorowania i ozonowania w wodzie wodociągowej w Białymstoku

Stosowanie chloru i ozonu w układach technologicznych oczyszczania wody powoduje powstawanie różnych produktów ubocznych w wyniku reakcji chemicznych (substytucji lub utleniania) tych utleniaczy z zanieczyszczeniami, a głównie naturalnymi substancjami organicznymi występującymi w ujmowanej wodzie. Do najważniejszych produktów ubocznych utleniania/dezynfekcji zalicza się dwie grupy związków – trójhalometany (THM) i kwasy halogenooctowe (HAA) i pomimo to, że wykryto je w wodzie już w latach 70. i 80. ubiegłego wieku, ciągle są przedmiotem badań [1, 2]. Grupę THM tworzy suma czterech związków zawierających chlor i brom – chloroform (CF), bromodichlorometan (BDCM), dibromochlorometan (DBCM) i bromoform (BF), natomiast na grupę HAA składa się dziewięć kwasów – monochlorooctowy (MCAA), dichlorooctowy (DCAA), trichlorooctowy (TCAA), monobromooctowy (MBAA), dibromooctowy (DBAA), tribromooctowy (TBAA), bromochlorooctowy (BCAA), bromodichlorooctowy (BDCAA) i dibromochlorooctowy (DBCAA). Tworzenie bromopochodnych ma natomiast miejsce wówczas, gdy w wodzie występują bromki lub gdy stosowany chlor jest zanieczyszczony bromem. Później zostały wykryte inne produkty uboczne, takie jak haloacetonitryle (HAN), halo ketony (HK), haloaldehydy (HA), chlorofenole (CF) i chloropikryna (CP) [3–6].

Biorąc pod uwagę zagrożenie zdrowia związane z występowaniem ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji w wodzie przeznaczonej do spożycia, została ustalona dopuszczalna zawartość THM i HAA w wodzie [7]. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) ustanowiła maksymalną zawartość sumy THM na 80 mg/m^3 oraz pięciu HAA (suma MCAA, DCAA, TCAA, MBAA i DBAA) na 60 mg/m^3 , a w przypadku TCAA tylko 20 mg/m^3 [8]. W Polsce dopuszczalna zawartość chloroformu w wodzie wynosi 30 mg/m^3 , natomiast sumy THM 100 mg/m^3 [9]. Dopuszczalna zawartość HAA nie jest obecnie w Polsce regulowana, lecz należy się spodziewać, że w najbliższym czasie to nastąpi, zgodnie z ustaleniami unijnymi (wcześniej dopuszczalna zawartość kwasu trichlorooctowego w wodzie przeznaczonej do picia wynosiła 30 mg/m^3 [10]).

Mechanizm powstawania trójhalometanów oraz kwasów halogenooctowych, a także wpływ różnych czynników na ten proces (zawartość naturalnych substancji organicznych w ujmowanej wodzie, dawka chloru, dawka

ozonu, temperatura, pH), zostały szeroko opisane, a mimo to badania w tym zakresie są ciągle prowadzone [2, 11–17]. Poszukiwane są także nowe metody oznaczania ubocznych produktów chlorowania i ozonowania z zastosowaniem chromatografii w różnej konfiguracji oraz z zastosowaniem najnowszych detektorów [18]. Stosunkowo niedawno [19] opisano wyczerpująco mechanizm powstawania niektórych ubocznych produktów ozonowania, np. bromianów (BrO_3^-), które powstają podczas ozonowania wody, jeśli zawiera ona bromki. Bromiany zostały zakwalifikowane do grupy 2B (jako możliwe rakotwórcze dla człowieka) przez Międzynarodową Agencję Badania Raka (IARC) i dlatego ich zawartość w wodzie do picia jest uregulowana w wielu krajach. Najczęściej dopuszcza się obecność bromianów w wodzie do $3\text{--}10 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$ [20], przy czym w Polsce do $10 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$ [9]. Bromiany stanowią szczególnie problem, ponieważ w przeciwieństwie do wielu innych produktów ubocznych ozonowania, głównie organicznych, nie ulegają usuwaniu w biologicznych filtrach węglowych, które zwykle są następnym etapem oczyszczania wody po ozonowaniu, rutynowo stosowanym w wielu zakładach wodociągowych w kraju i na świecie. Bromiany raz utworzone podczas ozonowania pozostają w wodzie w całej sieci wodociągowej. Znajomość mechanizmu powstawania bromianów, jak też możliwość minimalizacji ich zawartości jest bardzo ważnym zagadnieniem. Podobnie jak inne uboczne produkty utleniania, także obecność bromianów w wodzie poddawanej ozonowaniu powinna być systematycznie kontrolowana.

Celem pracy było określenie, jak zmiany w procesie technologicznym oczyszczania wody przeznaczonej do zaopatrzenia aglomeracji białostockiej (zamiana wstępnego chlorowania na ozonowanie, modernizacja koagulacji i filtracji, wprowadzenie sorpcji na węglu aktywnym), wdrożone na przestrzeni kilku lat, wpłynęły na zawartość ubocznych produktów chlorowania i ozonowania.

Metodyka badań

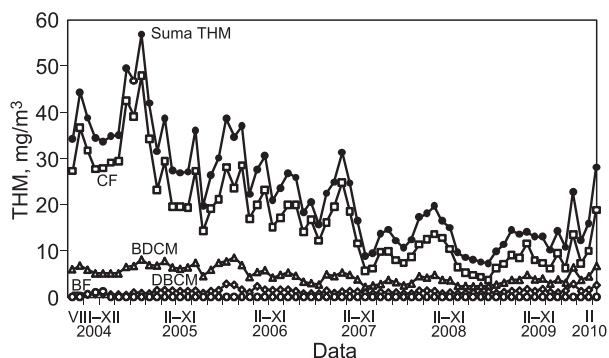
Analizy THM w wodzie wykonano poprzez oznaczenie zawartości chloroformu (CF), bromodichlorometanu (BDCM), dibromochlorometanu (DBCM) i bromoformu (BF), a następnie obliczono ich sumę (TTHM). Badania przeprowadzono w latach 1997–2010. Próbkę wody do analiz przygotowano stosując ekstrakcję pentanem zgodnie z metodyką opisaną w pracy [21]. Analizy THM wykonano z zastosowaniem zestawu chromatograficznego Hewlett Packard 6890, który był wyposażony w detektor wychwytu elektronów z izotopem ^{63}Ni . Rozdzielanie

zrealizowano z zastosowaniem kolumny kapilarnej HP-1 (30 m × 0,53 mm z filmem methyl siloxane o grubości 2,65 μm) [22]. Do kalibracji użyto wzorce Hewlett Packard 8500–5901 i pentan GC Baker Analysed. Analizę kwasów chlorooctowych (HAA) wykonano oznaczając zawartość sześciu kwasów – monochlorooctowego (MCAA), dichlorooctowego (DCAA), trichlorooctowego (TCAA), monobromooctowego (MBAA), bromochlorooctowego (BCAA) i dibromooctowego (DBAA), a następnie obliczono sumę HAA (jako HAA3 oraz HAA6). Badania przeprowadzono w latach 2004–2010. Przygotowanie próbek i ich analizę przeprowadzono w oparciu o standardową metodę 552.2 (U.S. EPA) [23, 24], a także wykorzystując dane zawarte w pracy [25]. Oznaczanie, przygotowanie próbek i parametry pracy chromatografu zostały opisane w pracy [26]. Do kalibracji chromatografu użyto wzorce kwasów chlorooctowych w eterze (MTBE) (Supelko), MTBE supersol (Merck) i metanol do HPLC (Aldrich). Próbki do badań pobrano 3–4-krotnie w miesiącu z sieci wodociągowej w centrum Białegostoku (ul. L. Zamenhofa). Każdą próbkę poddano 3-krotnie analizie i przyjęto wynik średni do obliczenia wartości średniej z miesiąca.

Do oznaczania bromków w ujmowanej wodzie rzecznej (Supraśl) zastosowano zmodyfikowaną metodę spektrofotometryczną z czerwienią fenolową [27, 28]. Bardzo istotnym elementem tej metody jest zbuforowanie próbek do pH=4,60±0,02. Próbki wody do badań pobrano z Supraśli w Wasilkowie, tuż przed stacją oczyszczania (przed stawami infiltracyjno-retencyjnymi). Bromiany oznaczono z zastosowaniem chromatografii jonowej (IC) zgodnie z normą [29] oraz pracą [30]. Badania wykonano w certyfikowanym laboratorium Saur Neptun SA w Gdańsku (III–V 2008 r.) oraz wykorzystano wyniki badań udostępnione przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Białymstoku, wykonane w latach 2008–2009. Metodyka i zestaw aparatury (czułość detektora) umożliwiły precyzyjne określenie zawartości bromków powyżej 3 mgBr⁻/m³ (w Gdańsku) oraz powyżej 5 mgBr⁻/m³ (w Białymstoku).

Dyskusja wyników badań

Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 1 oraz przedstawiono na rysunku 1. W latach 90. ubiegłego stulecia, gdy w procesie technologicznym oczyszczania wody stosowano wstępne chlorowanie dużą dawką chloru, prowadzono tylko sporadyczne (najczęściej raz w miesiącu) badania zawartości THM w wodzie wodociągowej. Dawka chloru była wówczas zmienna i dostosowana do stopnia zanieczyszczenia wody w Supraśli, która (wraz z dopływami) przepływa przez tereny bagniste i torfowe. Główne zanieczyszczenia ujmowanej wody stanowią związki organiczne



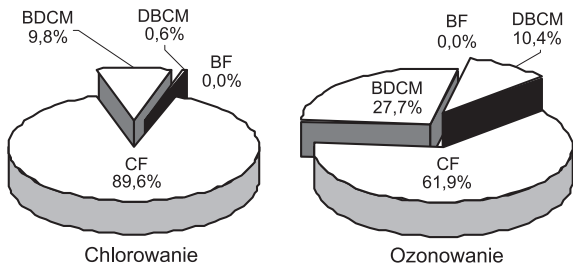
Rys. 1. Zawartość trójhalmotanów w wodzie w latach 2004–2010
Fig. 1. THM content in tap water in the time span of 2004–2010

Tabela 1. Zawartość trójhalmotanów w wodzie w latach 1995–2010
Table 1. THM content of tap water in the time span of 1995–2010

THM	Zawartość, mg/m ³		Udział %
	średnia	zakres	
III 1997 – VI 1998 [32]			
CF	36,6	12,2+90,4	89,6
BDCM	4,0	1,2+7,7	9,8
DBCМ	0,3	0,1+1,4	0,6
BF	0,0	0,0+0,0	0,0
Suma THM	40,8	13,8+96,7	100,0
VIII 2004 – XII 2006			
CF	26,2	11,9+64,6	77,6
BDCM	6,2	3,5+11,4	18,3
DBCМ	1,3	0,0+8,7	3,8
BF	0,1	0,0+2,6	0,3
Suma THM	33,7	16,7+74,3	100
I 2007 – XII 2008			
CF	12,2	3,8+35,8	73,0
BDCM	3,5	1,7+7,6	20,8
DBCМ	1,0	0,4+1,9	6,2
Bromoform	0,0	–	0,0
Suma THM	16,7	6,2+44,2	100
I 2009 – V 2010			
CF	8,6	3,7+18,9	61,9
BDCM	3,9	2,4+6,7	27,7
DBCМ	1,4	0,8+2,5	10,4
BF	0,0	–	0,00
Suma THM	13,9	7,3+28,1	100

pochodzenia naturalnego (uchwycone maksymalne wartości – barwa 160 gPt/m³, utlenialność 30,4 gO₂/m³, ogólny węgiel organiczny 30,5 gC/m³, potencjał tworzenia THM 499 g/m³; wartości średnie – barwa 40 gPt/m³, utlenialność 9,1 gO₂/m³, OWO 9,9 gC/m³, potencjał tworzenia THM 148,2 g/m³). Woda zawierała więc znaczną ilość substancji organicznych, z wyraźnymi sezonowymi wahaniami ilości tych zanieczyszczeń. Gwałtowne zmiany ilościowe i jakościowe powodowane były falami powodzowymi lub podwyższeniem stanu wód po intensywnych opadach (tzw. deszcze świętojańskie). Równocześnie woda cechowała się małym zmętnieniem, umiarkowaną ilością zawiesin, małym stopniem zmineralizowania, niskim zasoleniem oraz średnią twardością i zasadowością. Wszystko to powodowało, że woda sprawiała znaczne trudności technologiczne podczas oczyszczania i w tamtym czasie, gdy w małym stopniu była znana problematyka ubocznych produktów chlorowania, stosowano wstępne chlorowanie, czego skutkiem było powstawanie ubocznych produktów chlorowania w dużych ilościach. Wówczas zawartość THM w wodzie wodociągowej w Białymstoku wielokrotnie przekraczała wartość dopuszczalną. Uchwycona maksymalna zawartość chloroformu w czerwcu 1995 r. wynosiła 240 mg/m³, natomiast w sierpniu 1996 r. stwierdzono maksymalną zawartość chloroformu w różnych punktach sieci wodociągowej – 155 mg/m³ (ul. W. Wysockiego), 194 mg/m³ (ul. S. Dubois) oraz 186 mg/m³ (ul. Warszawska) [31]. W 1998 r., po

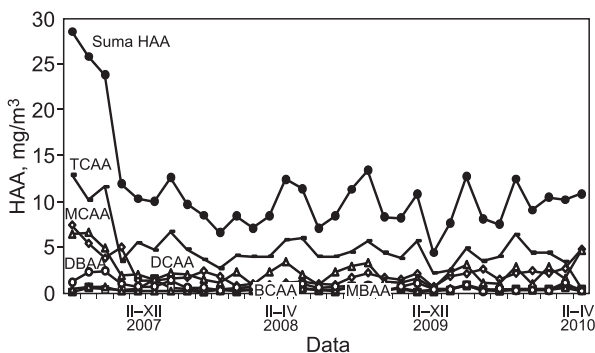
zamianie wstępnego chlorowania na ozonowanie, ale tylko części ujmowanej wody, zawartość chloroformu wahała się od 12,2 mg/m³ do 90,4 mg/dm³, natomiast suma trójhalo-metanów (TTHM) wynosiła 13,8÷96,7 mg/m³ [32]. Częściowe zastąpienie wstępnego chlorowania ozonowaniem nie wyeliminowało powstawania chlorowcopochodnych organicznych, lecz jedynie ograniczyło ich ilość. Następne badania były związane z kolejnymi etapami zmian procesu technologicznego oczyszczania wody. Zawartość chloroformu w wodzie wodociągowej systematycznie malała od 11,9÷64,6 mg/m³ w latach 2004–2006 do 3,7÷18,9 mg/m³ w latach 2009–2010. Suma THM zmalała w tym czasie od maksymalnej 74,3 mg/m³ w 2004 r. do 28,1 mg/m³ w 2010 r. Zaobserwowano, że w grupie THM, przy spadku ilości poszczególnych związków, nastąpił spadek zawartości chloroformu i wzrost bromopochodnych (rys. 2), co należy tłumaczyć systematycznym zwiększaniem udziału ozonu w procesie technologicznym oczyszczania wody. Można to także tłumaczyć uprzywilejowaniem kinetycznym reakcji z udziałem bromków w kierunku tworzenia bromopochodnych organicznych [19].



Rys. 2. Udział poszczególnych THM w wodzie podczas chlorowania i po zastosowaniu ozonowania
Fig. 2. Proportion of individual THM in tap water during chlorination and after introduction of the ozonation process

Przeprowadzone badania wykazały systematyczny spadek ilości kwasów halogenooctowych w wodzie (tab. 2, rys. 3.) – zawartość kwasu chlorooctowego zmalała z 6,0÷86,6 mg/m³ w latach 2004–2006 do 4,0÷6,4 mg/m³ w latach 2009–2010. W tym czasie suma oznaczonych kwasów zmalała z 8,4÷126,6 mg/m³ (2004–2006) do 4,4÷13,4 mg/m³ (2009–2010). Równocześnie nastąpił systematyczny spadek udziału kwasu trichlorooctowego w sumie HAA (rys. 4) z 61,6% w latach 2004–2006 do 42,7% w 2010 r., co należy wiązać ze zmianami technologicznymi w układzie oczyszczania wody, a przede wszystkim z zastąpieniem chlorowania ozonowaniem.

Kontrola zawartości kwasów halogenooctowych w wodzie jest zagadnieniem ważnym, ponieważ Międzynarodowa Agencja Badania Raka umieściła dwa kwasy z tej grupy



Rys. 3. Zawartość kwasów halogenooctowych w wodzie w latach 2007–2010
Fig. 3. HAA content of tap water in the time span of 2007–2010

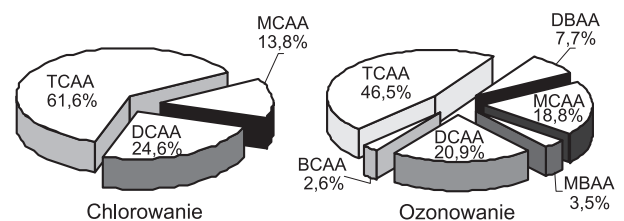
Tabela 2. Zawartość kwasów halogenooctowych w wodzie w latach 2004–2010

Table 2. HAA content of tap water in the time span of 2004–2010

HAA	Zawartość, mg/m ³		Udział %
	średnia	zakres	
IX 2004 – XII 2006			
MCAA	5,6	0,0+14,2	13,8
DCAA	10,0	1,2+34,3	24,6
TCAA	25,0	6,0+86,6	61,6
Suma HAA3	40,5	8,4+126,6	100
II 2007 – XII 2008			
MCAA	2,3	0,8+7,4	18,8
DCAA	0,43	0,9+6,6	20,9
TCAA	5,7	2,7+12,9	46,5
MBAA	0,43	0,1+1,5	3,5
DBAA	0,94	0,3+2,4	7,7
BCAA	0,32	0,1+0,7	2,6
Suma HAA6	12,3	6,6+28 5	100
I 2009 – V 2010			
MCAA	2,00	0,9+4,8	21,2
DCAA	2,02	0,9+4,6	21,4
TCAA	4,03	4,0+6,4	42,7
MBAA	0,46	0,2+0,8	4,7
DBAA	0,57	0,2+1,2	6,0
BCAA	0,39	0,3+0,8	4,0
Suma HAA6	9,40	4,4+13,4	100

(DCAA i TCAA) na liście substancji o znanych lub potencjalnych właściwościach rakotwórczych [33,34]. Z kolei Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaliczyła DCAA i TCAA do czynników rakotwórczych, a kwasy bromooctowe do substancji genotoksycznych [35]. Stwierdzono, że bromowane HAA mogą wykazywać silniejsze właściwości cytotoksyczne i genotoksyczne niż ich chlorowane analogi. Kwasy halogenooctowe mają temperaturę wrzenia około 200°C i dlatego nie są usuwane podczas gotowania wody (np. THM mogą być usuwane z wody w ten sposób). Zmniejszenie ilości kwasów chlorooctowych podczas gotowania wody wynosi w przypadku MCAA – 5÷8%, DCAA – 17÷19%, natomiast TCAA – 69÷72 % [36]. Duży spadek ilości TCAA można tłumaczyć jego rozkładem podczas gotowania (CCl₃COOH→CHCl₃+CO₂) z utworzeniem chloroformu, składnika THM.

Aby określić, ile HAA może powstać w procesie chlorowania wody ujmowanej z Supraśli, zbadano potencjał ich tworzenia. Do badań pobrano próbki wody charakteryzujące



Rys. 4. Udział poszczególnych HAA w wodzie podczas chlorowania i po zastosowaniu ozonowania
Fig. 4. Proportion of individual HAA in tap water during chlorination and after introduction of the ozonation process

się maksymalnie niekorzystnymi cechami (zawartość OWO – 31,8 gC/m³, absorbancja w UV_{254nm}^{1m} – 49,8, indeks nadmanganianowy – 80 gO₂/m³). Woda ta została pobrana po bardzo intensywnych opadach deszczu (spływ z pól i gospodarstw rolnych), dlatego zawierała także więcej niż zwykle substancji humusowych wyflukanych z terenów bagnistych, przez które przepływają Supraśl i jej dopływy. Uzyskane maksymalne wartości potencjału tworzenia HAA były następujące: MCAA – 46,3 mg/m³, DCAA – 1027,4 mg/m³, TCAA – 807,5 mg/m³, HAA3 – 1871,0 mg/m³. Biorąc to pod uwagę można potwierdzić, że wprowadzenie ozonowania do układu oczyszczania wody przyczyniło się bardzo istotnie do zmniejszenia ilości HAA w wodzie wodociągowej.

Przeprowadzone badania (II–V 2008) wykazały, że zawartość bromków w ujmowanej wodzie wahała się w zakresie 10,4÷23,0 mgBr⁻/m³ (śr. 15,5 mgBr⁻/m³). Okresowe zmiany ilości bromków, podobnie jak innych zanieczyszczeń (np. dwukrotny wzrost stężenia chlorków), należy wiązać ze spływami wiosennymi. Mimo stosunkowo małej ilości bromków w ujmowanej wodzie, w wodzie wodociągowej występowały liczne bromopochodne organiczne z grupy THM i HAA, a także bromiany. Jednak, jak wykazały badania, dopuszczalna zawartość zarówno THM, jak też bromianów w wodzie wodociągowej nie została przekroczona. W czasie badań ilość bromianów nigdy nie przekroczyła dopuszczalnej wartości 10 mgBrO₃⁻/m³, a najczęściej wynosiła poniżej 5 mgBrO₃⁻/m³ (nawet <3 mgBrO₃⁻/m³), natomiast ich maksymalna zawartość wynosiła 6 mgBrO₃⁻/m³. Należy przypuszczać, że istotny wpływ na małą zawartość bromianów miała niewielka ilość bromków w ujmowanej wodzie (w różnym czasie badań 10,4÷23,0 mgBr⁻/m³) oraz prawidłowo prowadzony proces technologiczny oczyszczania wody, aby w początkowym etapie usunąć maksymalnie związki organiczne, a przy okazji – jak wykazały badania – usuwana była część bromków podczas koagulacji i filtracji [37]. Dodatkowo wprowadzenie ozonowania w dwóch etapach (wstępne i pośrednie), zmniejszyło ilość powstających ubocznych produktów ozonowania. Bromiany mogą być częściowo usuwane na nowym granulowanym węglu aktywnym, gdzie następuje ich redukcja do bromków [38, 39], jednakże już na biologicznie aktywnym węglu następuje spadek tempa redukcji bromianów. Także obecność naturalnych substancji organicznych w wodzie lub dużych ilości innych anionów zmniejsza zdolność węgla aktywnego do redukcji bromianów. W badaniach laboratoryjnych zaobserwowano, że w biologicznie aktywnych filtrach węglowych następuje redukcja bromianów, pod warunkiem małej zawartości tlenu w wodzie (<2 gO₂/m³) [39].

Posumowanie

Wieloletnie badania porównawcze pozwoliły ocenić zmiany ilości ubocznych produktów chlorowania i ozonowania w wodzie wodociągowej w Białymstoku w czasie wprowadzania nie tylko istotnych zmian w procesie technologicznym oczyszczania wody (polegających na zamiennie wstępnego chlorowania na dwustopniowe ozonowanie wprowadzane etapami), lecz także podczas modernizacji urządzeń do koagulacji i filtracji oraz po wprowadzeniu sorpcji na granulowanym węglu aktywnym. W tym czasie zawartość mikrozanieczyszczeń występujących w wodzie wodociągowej uległa systematycznemu zmniejszeniu.

Zawartość chloroformu w wodzie zmniejszyła się z ponad 200 mg/m³ w latach 1995–1996, poprzez 65 mg/m³ w 2006 r. aż do poniżej 20 mg/m³ w latach 2009–2010. W tym czasie także zawartość kwasów haloacetykowych zmniejszyła się od ponad 86 mg/m³ (TCAA w 2004 r.) do 6,4 mg/m³ w 2010 r. Sumaryczna zawartość HAA zmalała z wartości maksymalnej 126,6 mg/m³ do maksimum 13,4 mg/m³. Po wprowadzeniu procesu ozonowania zauważono wzrost zawartości bromopochodnych organicznych w wodzie, jednak sumaryczna zawartość THM była znacznie mniejsza od wartości dopuszczalnej. Ozonowanie nie spowodowało powstania nadmiernej ilości bromianów i najczęściej ich ilość nie przekraczała 5 mgBrO₃⁻/m³. Można stwierdzić, że modernizacja zakładu oczyszczania wody spowodowała systematyczną poprawę jakości wody w sieci i obecnie Białystok, mimo pewnych trudności (pogorszenie jakości wody w rzece), ma bezpieczną wodę – ilość niebezpiecznych dla zdrowia THM, HAA i bromianów praktycznie nie przekracza wartości dopuszczalnych nawet wówczas, gdy ujmowana woda jest dodatkowo zanieczyszczona po obfitych opadach lub wiosennych spływach z pól i terenów bagnistych.

Badania zostały wykonane w ramach pracy statutowej nr S/WBiŚ/21/07.

LITERATURA

1. M.J. RODRIGUEZ, J.B. SERODES, P. LEVALLOIS: Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 4367–4382.
2. B. LI, J.-H. QU, H.-J. LIU, X. ZHAO: Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion. *Chinese Science Bulletin* 2008, Vol. 53 (17), pp. 2717–2723.
3. S.D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 2003, Vol. 22, pp. 666–684.
4. A.A. STEVENS, L.A. MOOR, R.J. MILNER: Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products. *Journal American Water Works Association* 1989, Vol. 81, pp. 54–60.
5. S.D. RICHARDSON Jr, A.D. THRUSTON, C. RAVACHA, L. GROISMAN, I. POPILEVSKY, O. JURAEV, V. GLEZER, E.D. WAGNER: Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environmental Science and Technology* 2003, Vol. 37, pp. 3782–3793.
6. M. KUCHARSKI: Powstawanie ubocznych produktów chlorowania w wodzie zawierającej uracyl. *Ochrona Środowiska* 2001, vol. 23, nr 4, ss. 23–25.
7. Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd ed., WHO, Geneva 2003.
8. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts. U.S. EPA, 2006, Stage 2. Disinfectants and Disinfection By-products Rule (www.epa.gov/OGWDW/mdbp/dbpfr.html).
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417.
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz. U. nr 82, poz. 937.
11. E. AGUS. N. VOUTCHKOV, D.L. SEDLAK: Disinfection by-products and their potential on the quality of water produced by desalination system. *Desalination* 2009, Vol. 237, pp. 214–237.

12. C.H. HONG, M.H. WONG, A. MAZUMBER, Y. LIANG: Tropic state, natural organic matter content and disinfection by-products formation potential. *Journal of Hydrology* 2008, Vol. 359, pp. 164–173.
13. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
14. H.C. HONG, A. MAZUMBER, M.H. WONG, Y. LIANG: Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells and its prediction via algal cellular biochemical composition. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 4941–4948.
15. J. NAWROCKI, L. FIJOLEK: Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 3–16.
16. P. ANDRZEJEWSKI, Ł. NAWROCKI, J. NAWROCKI: Rola dwutlenku manganu (MnO_2) 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.
17. 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.
18. J.L. PAVON, S.H. MARTIN, C.G. PINTO, B.M. CORDEIRO: Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 2008, Vol. 629, pp. 6–23.
18. U. von GUNTEN: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 7, pp. 1469–1487.
20. Official Journal of the European Community, L 330: Directive 98/83/EG, 199812.
21. T. HRYNASZKIEWICZ, M. KUCHARSKI: Model matematyczny do obliczania stężenia THM w chlorowanej wodzie. *Ochrona Środowiska* 2000, vol. 22, nr 3, ss. 7–12.
22. M. KUCHARSKI, D. KARPOWICZ: Trihalomethanes (THMs) in the tap water Białystok after introduced ozonation. *Polish Journal of Environmental Studies* 2007, Vol. 16 (2A), pp. 150–154.
23. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. Method 552.2, Rev. 1.0, U.S. EPA, 1995.
24. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts. U.S. EPA, 1998 (www.epa.gov/OGWDW/mdbp/dbpfr.html).
25. M.M. DOMINO, B.V. PEPICH, J. MUNCH, P.S. FAIR: Optimizing the determination of haloacetic acids in drinking waters. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1035, pp. 9–16.
26. M. KUCHARSKI, D. KARPOWICZ: Chloroacetic acids in drinking water as ozonation and disinfection chlorine by-products. *Polish Journal of Environmental Studies* 2007, Vol. 16 (2A), pp. 146–149.
27. Z. MARCZENKO, M. BALCERZAK: Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2003.
28. C.L. BASEL, J.D. DEFREUSE, D.L. WHITTEMORE: Interferences in automated phenol red method for determination of bromide in water. *Analytical Chemistry* 1982, Vol. 54, No. 12, pp. 54–61.
29. Polska Norma PN-EN ISO 15061:2003.
30. R. MICHALSKI: Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania. Wydawnictwo N-T, Warszawa 2005.
31. Wyniki analiz wody. Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna, Białystok 1998 (praca niepublikowana).
32. T. HRYNASZKIEWICZ, M. KUCHARSKI: Organochloride compounds in drinking water of Białystok. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej* 1998, Mat., Fiz., Chem., nr 18, ss. 35–48.
33. International Agency for Research on Cancer (IARC). Dichloroacetic acid (Group 2B). Summaries and Evaluations 2004, 84, 359 (www.inchem.org/documents/iarc/vol84/84-04-dichl.html).
34. International Agency for Research on Cancer (IARC). 2004b. Trichloroacetic acid (Group 3). Summaries and Evaluations 2004, 84, 403 (www.inchem.org/documents/iarc/vol84/84-05-trichl.html).
35. Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition. WHO, 2004 (www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/).
36. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks. *Water Research* 1999, Vol. 33 (14), pp. 3111–3119.
37. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 3–12.
38. M.J. KIRISTIS, V.L. SNOEYINK, J. KRUTHOF: The reduction of bromate by granular activated carbon. *Water Research* 2000, Vol. 34, pp. 4250–4260.
39. M.J. KIRISTIS, V.L. SNOEYINK, H. INAN, J.C. CHEESANFORD, L. RASKIN, J.C. BROWN: Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters. *Water Research* 2001, Vol. 35, pp. 891–900.

Kucharski. M. Analyzing the Changes in the Quantity of Ozonation and Chlorination By-products in the Tap Water for the City of Białystok. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 47–51.

Abstract: The paper summarizes the results of many years' investigations into the occurrence of trihalomethanes (THM), haloacetic acids (HAA) and bromates (BrO_3^-) in the municipal water of Białystok. Analysis of the data obtained has produced the following findings. Over the period when use was made of pre-chlorination, the chloroform content of the water was very high (155 to 194 mg/m^3), with a maximal value of 240 mg/m^3 in 1995. In 1998, when pre-chlorination was replaced with pre-ozonation, chloroform content varied from 12.2 mg/m^3 to 90.4 mg/m^3 (36.6 mg/m^3 on average), and the sum of trihalomethanes (TTHM) from 13.8 to 96.7 mg/m^3 . In subsequent years the quantity of chloroform decreased continually from

200 g/m^3 (1995–1996), through 65 mg/m^3 (2006), to a level lower than 20 mg/m^3 (2009–2010). Over this period, the sum of haloacetic acids (THAA) fell from 8.4–126.6 g/m^3 (2004–2006) to 4.4–13.4 mg/m^3 (2009–2010). Upon introduction of the ozonation process, bromate content did not exceed the admissible value of 10 $mgBrO_3^-/m^3$, and in most instances its concentration in the tap water was lower than 5 $mgBrO_3^-/m^3$, the quantity of bromides in raw water ranging between 10.4 and 23.0 gBr^-/m^3 . Analysis of the changes in the quantity of ozonation and chlorination by-products makes it clear that the modernization of the water treatment plant has noticeably improved tap water quality primarily with respect to the content of substances carrying serious health implications – THMs, HAAs and bromates.

Keywords: Chlorination, ozonation, oxidation by-products, trihalomethanes, haloacetic acids, bromide, bromate.