

Agata Dąbrowska, Jacek Nawrocki

Kontrowersje związane z powstawaniem chlorału w wodzie dezynfekowanej chlorem

Trichloroacetaldehyd, popularnie nazywany chlorałem (CH), należy do grupy związków powstających podczas chlorowania, jako produkt uboczny dezynfekcji wody. Obok trihalometanów (THM) i kwasów haloctowych (HAA), chlorał jest trzecim z kolei związkiem najczęściej identyfikowanym wśród produktów ubocznych chlorowania wody [1,2]. Jego obecność w wodzie poddanej dezynfekcji jest ograniczona ze względu na zaliczenie go do grupy związków podejrzanych o działanie kancerogenne i mutagenne [3]. Zgodnie z obowiązującym do niedawna rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2002 r., jak również wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [3], dopuszczalne stężenie chlorału w wodzie przeznaczonej do spożycia nie powinno przekraczać 10 mg/m^3 . Znowelizowane rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. [4] nie wymienia chlorału w grupie związków, których zawartość w wodzie jest ograniczona.

Chlorał, mimo że jest na liście związków podejrzanych o działanie kancerogenne, to jednak ze względu na właściwości nasenne jest stosowany w medycynie jako lek uspokajający oraz jako środek usypiający podczas zabiegów chirurgicznych. Używany jest również w weterynarii do eutanazji zwierząt [5]. Stosowanie chlorału budzi kontrowersje z powodu jego metabolitów – trichloroetanolu, chloroformu i kwasu trichlorooctowego. Odnotowano wypadki śmiertelne w przypadku niewłaściwego dawkowania lub zażywania chlorału razem z dużą ilością alkoholu [6,7].

Powszechnie uważa się, że mechanizm powstawania chlorału, jako produktu ubocznego dezynfekcji wody, jest podobny do mechanizmu powstawania trihalometanów i jest związany z obecnością w wodzie poddanej chlorowaniu naturalnie występujących substancji organicznych (natural organic matter – NOM) [8,9]. W wyniku zastosowania utleniacza substancje organiczne zawarte w wodzie ulegają przemianom dostarczając prekursorów, które w reakcji z chlorem dają chlorał, np. w wyniku reakcji chloru z aminokwasami utleniają się one do aldehydów – prekursorów chlorału. Również bezpośrednia reakcja chloru z acetaldehydem obecnym w wodzie prowadzi do utworzenia trichloroacetaldehydu [9].

O ile obecność THM w wodzie poddaje się wnikliwej kontroli, to problem powstawania chlorału jest często bagatelizowany. Tymczasem, jak wskazują doniesienia literaturowe, przyczyny i warunki powstawania chlorału w oczyszczanych wodach nie są jednoznaczne, a związane z tym wyniki badań są czasami kontrowersyjne. Niektórzy autorzy twierdzą,

że potencjał tworzenia chlorału jest ściśle związany z zawartością ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz wartością pH. Miller i Uden [10] uważają, że ilość powstającego chlorału wzrasta w wyniku chlorowania kwasów fulwowych w zakresie pH od 4 do 7, natomiast przy pH powyżej 10 chlorał nie powstaje, a produktem jego rozkładu jest chloroform. Autorzy ci uważają również, że tworzenie chlorału wzrasta miarowo przez pierwsze minuty chlorowania, po czym jego tworzenie ustaje. LeBel i współpracownicy [11] badali powstawanie chlorału podczas chlorowania roztworu acetaldehydu przy dużym pH. Przeprowadzili badania polegające na chlorowaniu wody zawierającej acetaldehyd przy różnych wartościach pH (6,7, 7,6 i 8,8) w temp. $4+21 \text{ }^\circ\text{C}$. Chlorał był obecny przez cały czas kontaktu ze środkiem dezynfekcyjnym (do 10-doby), przy czym największą zawartość osiągnął po dwóch dobach, przy $\text{pH}=8,8$ w temperaturze $21 \text{ }^\circ\text{C}$, po czym jego ilość malała, a zwiększała ilość chloroformu. Williams i LeBel [2,11] zaobserwowali również, że podwyższona temperatura w okresie wiosenno-letnim sprzyjała zwiększeniu zawartości chlorowanych produktów dezynfekcji wody. W zakładach oczyszczania wody, w których występuje problem powstawania trihalometanów, stosuje się często wstępne ozonowanie w celu zmniejszenia ilości niepożądanych prekursorów THM. Jak zauważył LeBel [12], proces wstępnego utleniania substancji organicznych ozonem przyczynia się do tworzenia większej ilości chlorału po końcowej dezynfekcji wody chlorem, choć inni autorzy twierdzą, że zastosowanie filtrów węglowych powinno w dostateczny sposób pomóc w usunięciu ubocznych produktów ozonowania [13].

Celem przeprowadzonych badań była próba wyjaśnienia niektórych kontrowersji związanych z pojawianiem się chlorału w wodzie dezynfekowanej chlorem, a także ocena realnego zagrożenia konsumentów wody wodociągowej. Opierając się na zalecanej przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (U.S. EPA) metodyce analitycznej chlorału [14], zoptymalizowano ją, uzyskując próg detekcji wynoszący $0,05 \text{ mg/m}^3$.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano:

- wodę powierzchniową z okolic Poznania (Warta, Cybina, Bogdanka, Malta),
- wodę infiltracyjną po wstępnym usunięciu związków żelaza i manganu,
- wodę wzbogaconą w naturalne substancje organiczne pochodzące z koncentratu uzyskanego po ich zateżeniu na ceramicznych filtrach membranowych,

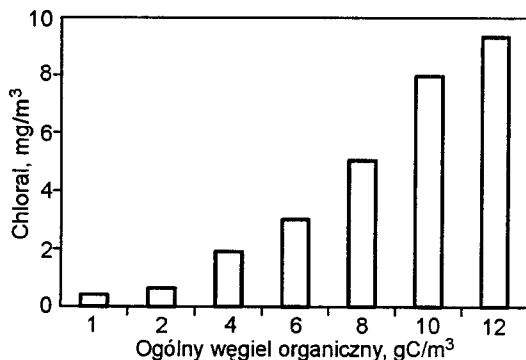
- wodę czystą z dodatkiem związków humusowych (kwasy huminowe),
- wodę czystą z dodatkiem acetaldehydu,
- wodę po ozonowaniu i biofiltracji.

W badaniach wykorzystano także wodę wodociągową pobraną w różnych miastach w Polsce, w których stosuje się dezynfekcję chlorem.

Aldehydy oznaczono stosując proces derywatywacji przy pomocy O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminy (PFBOA) i identyfikowano techniką chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD, FISON'S Instruments GC8000, kolumna Rtx-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Szczegóły analityczne zoptymalizowanej techniki oznaczania związków karbonylowych opisane są w publikacjach [15–17]. Do analizy chloralu w wodzie mogą być wykorzystane różne techniki chromatograficzne [18]. Chloral i trihalometany wyekstrahowano z wody eterem metylo-tert-butylowym (MTBE) z dodatkiem chlorku sodu, a następnie oznaczono w układzie GC/ECD. Zastosowana technika analityczna pozwoliła osiągnąć wykrywalność zarówno aldehydów, jak i związków chlorowanych w ilości kilku μg/m³. Do chlorowania wody zastosowano podchloryn sodu, a zawartość chloru określono metodą jodometryczną [19]. Ozon produkowany był w aparacie AZCOZON (AZCO INDUSTRIES Ltd.). Zawartość ogólnego węgla organicznego oznaczono na aparacie Aurora model 1030 (OI Analytical). Standardy oznaczanych związków o czystości 96+99% zakupiono w firmie Aldrich, a rozpuszczalniki o czystości chromatograficznej w firmie Baker i Fluka.

Dyskusja wyników

Mechanizm powstawania chloralu jest podobny do mechanizmu powstawania trihalometanów (THM) i związany jest z obecnością substancji organicznych naturalnie występujących w chlorowanej wodzie. Obecność tych substancji określa się ilościowo przez pomiar zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) w wodzie. Powszechnie uważa się, że im większa jest zawartość OWO, tym większe jest stężenie ubocznych produktów chlorowania. W przeprowadzonych badaniach przygotowano próbki czystej wody z dodatkiem różnych ilości kwasów huminowych (1 gC/m³, 2 gC/m³, 4 gC/m³, 6 gC/m³, 8 gC/m³, 10 gC/m³ i 12 gC/m³) i następnie poddano je działaniu chloru w ilości 0,5 gCl₂/gC. Jak się okazało, po 30 min kontaktu chloru z kwasami huminowymi zawartość chloralu w próbkach wzrastała systematycznie wraz ze wzrostem zawartości OWO (rys. 1).



Rys. 1. Powstawanie chloralu w zależności od zawartości OWO w wodzie (woda preparowana kwasami huminowymi, dawka chloru 0,5 gCl₂/gC, czas kontaktu 30 min)

Wyniki te są zgodne z badaniami Barrott i LeBel [9,11], będą jednak pewne kontrowersje, gdy porówna się je z wynikami otrzymanymi w przypadku wody naturalnej o zróżnicowanej zawartości OWO. Wody naturalne o różnej zawartości substancji organicznych traktowano jednakową dawką chloru w przeliczeniu na ogólny węgiel organiczny. W takich wodach trudno było doszukać się prostej korelacji pomiędzy zawartością OWO a stężeniem chloralu. W tabeli 1 przedstawiono zawartość chloralu w chlorowanych wodach naturalnych, przy czym kolejność próbek odpowiada wzrastającej zawartości ogólnego węgla organicznego.

Tabela 1. Potencjał tworzenia chloralu w wodzie (dawka chloru 0,2 gCl₂/gC, czas kontaktu 30 min)

Pochodzenie wody	OWO gC/m ³	Chloral mg/m ³	Produktywność chloralu mg/gC
Odzielona woda infiltracyjna	5,1	1,1	0,2
Bogdanka	5,6	11,4	2,1
Warta	7,9	3,8	0,5
Woda wodociągowa po ozonowaniu i biofiltracji	9,1	26,7	2,9
Cybina	12,6	11,3	0,9
Malta	12,9	9,5	0,7

Porównując zawartość OWO z ilością powstającego chloralu widać od razu, że nie ma tu takiej zależności, jaka wystąpiła w przypadku wody preparowanej humusami. Najwyższych stężeń chloralu spodziewano się w wodach o wysokiej zawartości substancji organicznych, a więc w wodach z Cybiny i Malty, w których zawartość OWO wynosiła prawie 13 gC/m³. Tymczasem okazało się, że więcej chloralu tworzyło się podczas chlorowania wody z Bogdanki o ponad połowę mniejszej zawartości OWO (5,6 gC/m³). Jak wynika z badań, wody pochodzenia naturalnego charakteryzowały się wyraźnie różną produktywnością chloralu, oznaczoną jako ilość chloralu powstającego z jednego grama OWO po 30 min reakcji, przy zastosowaniu dawki chloru 0,2 gCl₂/gC (tab. 1). O ilości powstających produktów ubocznych dezynfekcji wody nie decyduje ilość substancji organicznych, lecz jakość zawartych w niej prekursorów. Podobne zjawisko zaobserwowano już we wcześniejszych badaniach w przypadku pojawiania się w wodach aldehydów, produktów ubocznych dezynfekcji dwutlenkiem chloru [17]. W wodach naturalnych występuje bogata różnorodność substancji organicznych, mająca większy wpływ na stężenie chloralu niż sama zawartość OWO. Inaczej niż w przypadku czystych wód, sztucznie preparowanych jednorodną grupą substancji humusowych, gdzie ilość powstającego chloralu zależy wprost od zawartości OWO. Bogata różnorodność substancji organicznych w wodach naturalnych powoduje, że nawet przy małej zawartości OWO może pojawić się w wodzie po dezynfekcji nieoczekiwanie duża ilość produktów ubocznych.

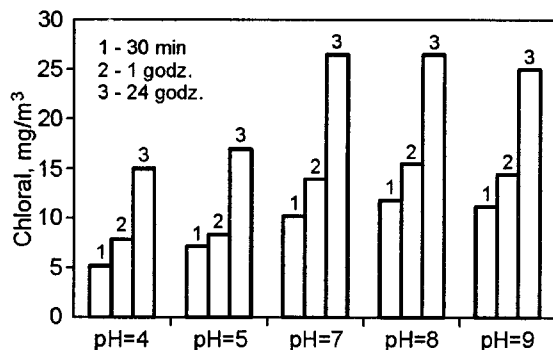
Istotną rolę w procesie powstawania chloralu odgrywa dawka zastosowanego środka dezynfekcyjnego. W tabeli 2 przedstawiono zawartość chloralu w próbkach wody z Cybiny, Malty i Warty traktowanych wzrastającymi dawkami chloru, analizowanych po czasie kontaktu 0,5 godz. oraz 72 godz. We wszystkich badanych wodach wraz ze zwiększeniem dawki chloru zwiększyła się ilość powstającego chloralu. Jednak znaczący przyrost zawartości chloralu zaobserwowano nie tylko wraz ze wzrostem dawki chloru, ale również wraz ze

Tabela 2. Zawartość chloralu w wodzie po kontakcie z chlorem (mg/m^3)

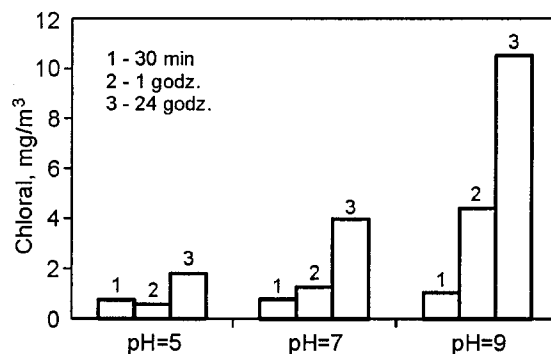
Woda	Czas kontaktu 0,5 godz.			Czas kontaktu 72 godz.			Przyrost chloralu, %		
	dawka chloru, gCl_2/gC			dawka chloru, gCl_2/gC			dawka chloru, gCl_2/gC		
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5
Cybina	3,9	11,3	12,5	3,4	12,4	26,6	-12	10	113
Malta	4,3	9,5	14,5	3,0	12,6	25,4	-30	33	75
Warta	3,8	6,4	6,9	4,3	16,6	32,5	13	159	371

wzrostem czasu kontaktu tego utleniacza z substancjami organicznymi. Przy dawce chloru $0,1 \text{ gCl}_2/\text{gC}$ po 0,5 godz. reakcji stwierdzono we wszystkich badanych wodach nieznaczne stężenie chloralu – około $4 \text{ mg}/\text{m}^3$. Po 72 godz. w przypadku wody z Cybiny i Malty zmalało ono do około $3 \text{ mg}/\text{m}^3$. Jest to zjawisko zgodne z opinią niektórych autorów, że chloral w dezynfekowanej wodzie zanika wraz z upływem czasu [9,10]. Jednak zjawisko to zachodzi tylko przy małych dawkach chloru. Już przy dawce $0,2 \text{ gCl}_2/\text{gC}$ po 72 godz. zawartość chloralu wzrosła we wszystkich próbkach, natomiast przy dawce $0,5 \text{ gCl}_2/\text{gC}$ ilość chloralu w wodzie z Cybiny i Malty wzrosła 2-krotnie, a z Warty nawet ponad 4-krotnie. Jest więc prawdopodobne, że przy małych dawkach chloru nastąpiło całkowite zużycie chloru i nie zachodziło dalsze tworzenie chloralu. Powstawanie chlorowanych produktów ubocznych zachodzi tak długo, jak długo w wodzie dostępny jest chlor. Po 72 godz. prowadzenia reakcji zaobserwowano nawet kilkukrotny wzrost stężenia chloralu w stosunku do pierwszych 30 min reakcji. Zjawisko to może przyczynić się do powstawania niekontrolowanej, zbyt dużej zawartości chloralu w wodzie przebywającej dłużej w sieci dystrybucji, w której obecny jest chlor.

Jak wykazały zarówno badania własne, jak i innych autorów [9,11] wartość pH wody ma również wpływ na powstawanie chloralu w procesie dezynfekcji. Miller i Uden [10] uważają, że najwięcej chloralu powstaje przy pH poniżej 7, natomiast przy pH powyżej 9 praktycznie się nie tworzy. Badania własne nie potwierdziły tych opinii. Przeprowadzono badania w szerokim zakresie pH, od 4 do 10, zarówno na wodach naturalnych, jak i preparowanych. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki uzyskane w przypadku naturalnej wody powierzchniowej z Bogdanki. W miarę zwiększania wartości pH, przy stałej dawce chloru $0,2 \text{ gCl}_2/\text{gC}$, wzrastała systematycznie ilość chloralu, a dodatkowo wydłużenie czasu kontaktu środka dezynfekcyjnego z wodą wpłynęło również znacząco na ilość powstających produktów ubocznych. Największe stężenie chloralu zaobserwowano po 24 godz. kontaktu przy $\text{pH}=8$.

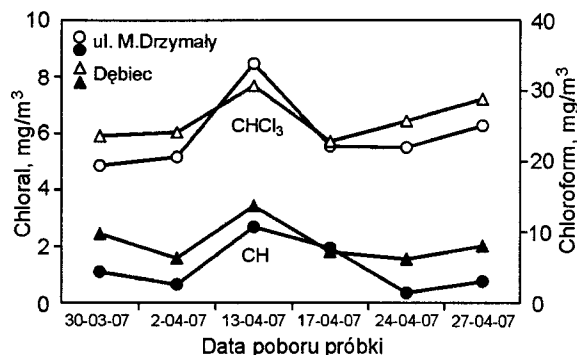
Rys. 2. Wpływ pH wody na powstawanie chloralu (woda z Bogdanki, dawka chloru $0,2 \text{ gCl}_2/\text{gC}$)

Podobnie w przypadku wody sztucznie preparowanej prekursor chloralu – acetaldehydem, najwięcej chloralu powstało w wodzie o odczynie zasadowym i w tym przypadku również stężenie trichloroacetaldehydu wzrastało znacząco wraz z wydłużaniem czasu kontaktu (rys. 3).

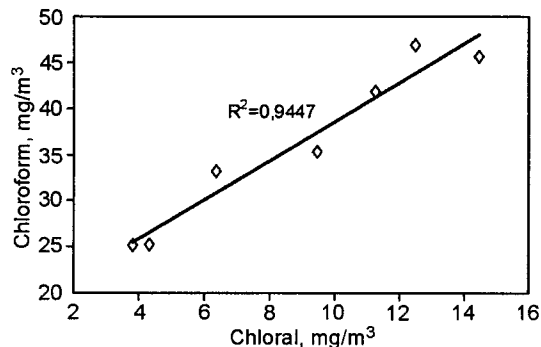
Rys. 3. Wpływ pH wody na powstawanie chloralu (woda preparowana acetaldehydem, dawka chloru $1,0 \text{ gCl}_2/\text{gC}$)

Głównym produktem ubocznym chlorowania wody są przede wszystkim trihalometany, tj. chloroform, dichlorobromometan, dibromochlorometan i bromoform [8]. Ich powstawanie w wodzie jest dobrze rozpoznane, a związki te są starannie monitorowane w wodach dezynfekowanych chlorem. W Polsce najczęściej identyfikowany jest chloroform, którego na ogół jest najwięcej wśród oznaczanych THM. O ile obecność trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia poddaje się wnikliwej kontroli, to problem powstawania chloralu jest często bagatelizowany, choć wytyczne WHO [3] określają najwyższe dopuszczalne stężenie chloralu w wodzie wodociągowej. Do zateżnienia z wody THM powszechnie stosuje się dobrze opisaną metodykę ekstrakcji ciecz–ciecz, używając pentanu jako ekstrahenta. Rozpuszczalnik ten nie jest jednak odpowiedni do ekstrakcji chloralu z wody, ponieważ chloral nie ekstrahuje się do niego. Dlatego do równoczesnej ekstrakcji z wody trihalometanów i chloralu zaleca się stosowanie eteru metylo-tert-butyłowego [14], którego jednak laboratoria często unikają ze względu na jego szkodliwe właściwości.

Ponieważ mechanizm powstawania trihalometanów i chloralu jest podobny, zaobserwowano wzajemne zależności pomiędzy tworzeniem się tych związków w tych samych warunkach w różnych wodach. Na rysunku 4 porównano przebieg zmian stężenia chloroformu w poznańskiej wodzie wodociągowej z zawartością chloralu w tym samym czasie (próbki były pobrane w dwóch różnych miejscach sieci wodociągowej). Łatwo zauważyć, że zdolność do tworzenia chloralu podczas chlorowania wody była bardzo silnie skorelowana z powstawaniem chloroformu. Średni współczynnik korelacji (R^2) w przypadku wszystkich badanych wód powierzchniowych wyniósł ponad 0,9 (rys. 5).



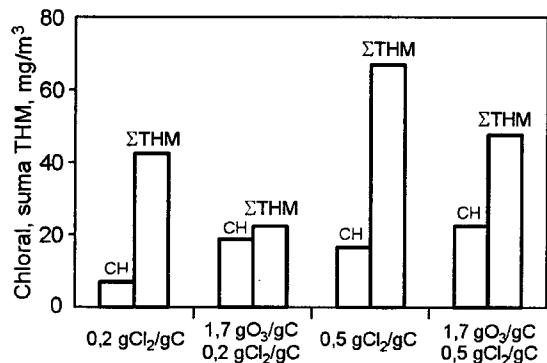
Rys. 4. Porównanie przebiegu zmian zawartości chloroformu i chloralu w poznańskiej wodzie wodociągowej



Rys. 5. Korelacja pomiędzy zawartością trihalometanów i chloralu w różnych wodach powierzchniowych (wartości średnie)

Na podstawie pomiaru stężenia chloroformu można wstępnie oszacować występowanie chloralu w wodzie. Jak wynika z wykresu krzywej korelacji, w wodach, w których mogą wystąpić kłopoty z pojawianiem się zbyt dużych stężeń chloroformu, istnieje duże prawdopodobieństwo powstawania również podwyższonej ilości chloralu.

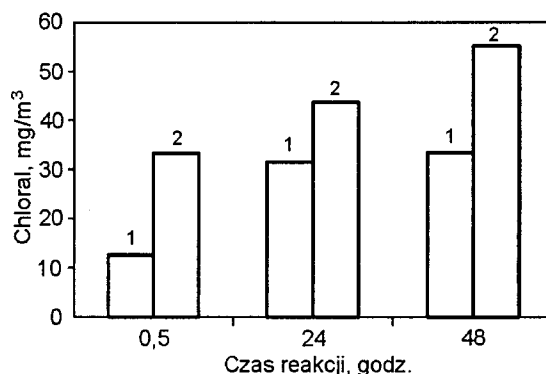
Inaczej jest w przypadku ozonowania wody. Po procesie wstępnego ozonowania maleje ilość prekursorów odpowiedzialnych za tworzenie trihalometanów, a więc po chlorowaniu ilość THM jest wyraźnie mniejsza, natomiast zwiększa się ilość chloralu, co jest związane z pojawieniem się w wodach ozonowanych acetaldehydu, produktu ubocznego ozonowania, istotnego prekursora chloralu. Fakt ten wyraźnie potwierdziły wyniki badań własnych (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ wstępnego ozonowania na powstawanie chloralu (woda z Bogdanki)

Również w przypadku wód wstępnie ozonowanych odnotowano zjawisko wzrostu stężenia chloralu wraz ze wzrostem czasu kontaktu wody z chlorem. Wodę powierzchniową z Bogdanki oraz wodę wzbogaconą w naturalne substancje organiczne poddano procesowi wstępnego ozonowania dawką $0,9\text{gO}_3/\text{m}^3$. Wody te następnie chlorowano dawką

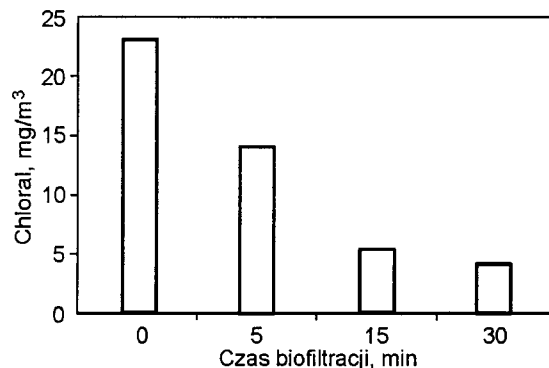
$0,3\text{gCl}_2/\text{gC}$ i oznaczono w nich chloral po różnym czasie reakcji (0,5 godz., 24 godz. i 48 godz.). Jak widać na rysunku 7, wraz ze zwiększaniem czasu kontaktu zwiększała się ilość chloralu w wodzie.



Rys. 7. Wpływ czasu kontaktu wody z chlorem na powstawanie chloralu po wstępnym ozonowaniu ($0,9\text{gO}_3/\text{m}^3$); dawka chloru $0,3\text{gCl}_2/\text{gC}$ (1 – woda z Bogdanki, 2 – woda wzbogacona w substancje organiczne)

Również LeBel i wsp. [12] badając zawartość chloralu w różnych wodach wodociągowych w Kanadzie stwierdzili, że proces wstępnego ozonowania, w połączeniu z dezynfekcją chlorem, przyczynia się do znaczącego wzrostu zawartości chloralu w wodzie. W monitorowanych przez nich wodach wodociągowych wstępnie utlenianych ozonem chloral osiągał stężenie do $23,4\text{mg}/\text{m}^3$.

Aby zapobiec pojawianiu się niepożądanych związków ubocznych, wodę po ozonowaniu najczęściej poddaje się procesowi biofiltracji. W procesie tym acetaldehyd – główny prekursor chloralu – wprawdzie jest usuwany, ale skuteczność usuwania jest silnie związana z czasem kontaktu – dopiero po 15+30 min biofiltracji zawartość prekursorów chloralu w wodzie znacząco zmalała (rys. 8).



Rys. 8. Usuwanie prekursorów chloralu podczas biofiltracji (woda wzbogacona w naturalne substancje organiczne zatężone na ceramicznych filtrach membranowych, dawka chloru $0,5\text{gCl}_2/\text{gC}$, czas kontaktu 0,5 godz.)

W czasie trwania badań oznaczono wielokrotnie stężenie chloralu w poznańskiej wodzie wodociągowej (tab. 3), a także sporadycznie w okresie jesienno-zimowym w wodach z innych wodociągów (tab. 4). Ogólnie można stwierdzić, że w badanym okresie nie stwierdzano niepokojąco wysokich zawartości chloralu w wodzie, choć był on zawsze obecny w wodzie chlorowanej, w ilości nie przekraczającej dopuszczalnego stężenia zalecanego w wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia. Kilka razy odnotowano podwyższone stężenie chloralu w poznańskiej wodzie wodociągowej pobranej w kwietniu 2006 r. LeBel wykrywał chloral w wodach wodociągowych w okresach podwyższonych temperatur w ilości nawet 2-krotnie większej od $10\text{mg}/\text{m}^3$ [12].

Tabela 3. Zmienność zawartości chloralu w poznańskiej wodzie wodociągowej

Data poboru próbki	Chloral, mg/m ³
13-04-2006	11,8
21-04-2006	16,8
24-11-2006	1,0
11-12-2006	0,6
30-03-2007	2,4
02-04-2007	1,8
13-04-2007	3,4

Tabela 4. Zawartość chloralu w wodzie wodociągowej

Miasto	Chloral, mg/m ³
Wrocław	4,0
Pleszew	2,5
Toruń	8,9
Gdańsk	0,8
Mogilno	0,4

Na obecność chloralu w wodzie powinny zwracać uwagę szczególnie te stacje wodociągowe, w których notuje się problemy z występowaniem trihalometanów oraz stacje, w których stosuje się wstępne utlenianie substancji organicznych ozonem. Niewystarczające usunięcie produktów ubocznych ozonowania, a także dłuższe przebywanie wody w sieci wodociągowej może w znacznym stopniu przyczynić się do niepożądanego wzrostu stężenia chloralu w wodzie przeznaczonej do spożycia, szczególnie w sezonie letnim.

Podsumowanie

Wykazano, że ilość chloralu powstającego w wodzie zależała od zawartości ogólnego węgla organicznego, w przypadku gdy dane odnosiły się do jednego rodzaju substancji organicznych. Im większa była zawartość humusów w jednorodnej próbce wody, tym większe stężenie chloralu oznaczono w wodzie po chlorowaniu. Jednakże nie wyznaczono takiej jednoznacznej korelacji podczas chlorowania wód naturalnych, o bogatym różnorodnym składzie substancji organicznych. Wody o jednakowej zawartości OWO dezynfekowane tą samą dawką chloru charakteryzowały się różną ilością produktów ubocznych. Można stwierdzić, że nie tylko ilość substancji organicznych decydowała o stężeniu powstających produktów ubocznych dezynfekcji, ale charakterystyka jakościowa tych substancji.

Wartość pH dezynfekowanej wody miała wpływ na ilość powstającego chloralu. Stwierdzono, że większe ilości chloralu powstawały przy pH zasadowym (pH=8+10). Również czas kontaktu chloru z prekursorami odgrywał bardzo istotną rolę w tworzeniu chloralu. Powstawanie produktów ubocznych zachodziło tak długo, jak długo w wodzie występował chlor. Po 72 godz. prowadzenia reakcji stwierdzono nawet kilkukrotny wzrost stężenia chloralu w stosunku do pierwszych 30 min reakcji. Może to powodować niebezpieczeństwo niekontrolowanego powstawania zbyt dużych ilości chloralu w wodzie długo przebywającej w sieci.

Wstępne ozonowanie wody przyczynia się do wzrostu stężenia produktów ubocznych po jej końcowym chlorowaniu,

przy czym zastosowanie biofiltracji nie usuwa całkowicie prekursorów chloralu.

Duży współczynnik korelacji ($R^2 > 0,9$) pomiędzy ilością powstających trihalometanów i chloralu może ułatwić wstępne oszacowanie jego ewentualnego pojawienia się w wodzie wodociągowej.

LITERATURA

1. B.K. KOUDJONOU, G.L. LEBEL: Halogenated acetaldehydes: Analysis, stability and fate in drinking water. *Chemosphere*, 2006, 64, pp 795–802.
2. T. WILLIAMS, G.L. LEBEL, F.M. BENOIT: Disinfections by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*, 1997, 34, 229–316.
3. WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Recommendations. World Health Organization, 2nd Edition, Vol. 1, Geneva 1993.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzURP* nr 61, poz. 417.
5. A. ZEJCA, M. GORCZYCA: *Chemia leków*. Wydawnictwa Lekarskie PZWL, Warszawa 1998.
6. E. MEYER, J.F. BOCXLAER, W.E. LAMBERT, M. PIETTE, A.P. De LEENHEER: Determination of chloral hydrate and metabolites in a fatal intoxication. *Toxicology. Journal of Analytic.*, 1995, 19, pp. 124–126.
7. J.M. GAULIER, G. MERLE, E. LACASSIC, B. COURTIDE, P. HAGLUND, P. MARQUET, G. LACHATRE: Fatal intoxications with chloral hydrate. *Journal of Forensic Science*, 2001, 46 (6), pp. 1507–1509.
8. S.D. RICHARDSON: Drinking water disinfection by-products. In: *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation* [Ed. R.A. MAYERS]. John Wiley & Sons, New York 1998, pp. 1398–1421.
9. L. BARROTT: Chloral hydrate: formation and removal by drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2004, 53, 6, pp. 381–390.
10. J.W. MILLER, P.C. UDEN: Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances. *Environ. Science Technology*, 1983, 17, 3, pp. 150–157.
11. G.L. LEBEL, F.M. BENOIT: Chloral Hydrate in Canadian Drinking Water. Research Section, Product Safety Laboratory, Health Canada, Environmental Health Centre, AL 0800C, Tunneys Pasture, Ottawa, Ontario, Canada K1A0L2, 2000.
12. G.L. LEBEL, F.M. BENOIT, D.T. WILLIAMS: A one-year survey of halogenated disinfection by-products in the distribution system of treatment plants using three different disinfection processes. *Chemosphere*, 1997, 34, pp. 2301–2317.
13. K.L. DIXON, R.G. LEE: Disinfection by-products control: A survey of American system treatment plants. *Annual conference Proceedings, American Water Works Association, Water Research for the New Decade*. Philadelphia 1991, pp. 265–287.
14. Method 551.1: Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. EPA, 45268, Cincinnati 1990.
15. J. NAWROCKI, I. KALKOWSKA, A. DĄBROWSKA: Optimization of solid-phase extraction method for analysis of low-ppb amounts of aldehydes-ozonation by-products. *J. Chromatogr. A*, 1996, Vol. 749, pp. 157–163.

16. J. NAWROCKI, A. DĄBROWSKA, A. BORCZ: Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research*, 2002, Vol.36/19, pp. 4893–4901.
17. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection. *Water Research*, 2002, Vol. 37/13, pp. 1161–1169.
18. M.C. BRUZZONITI, E. MENTASTI, C. SARZANINI, E. TARASCO: Liquid chromatographic methods for chloral hydrate determinations. *Journal of Chromatography A*, 2001, 920, pp. 283–289.
19. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15th Edition, 1980.

Dąbrowska, A., Nawrocki, J. Controversies about the Appearance of Chloral Hydrate in Drinking Water Disinfected with Chlorine. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 4, pp. 35–40.

Abstract: Besides trihalomethanes (THM) and haloacetic acids (HAA), chloral hydrate (CH) is another prevalent disinfection by-product (DBP) in drinking water, formed as a result of the reaction between chlorine and natural organic matter (NOM). According to WHO guidelines, the presence of CH in drinking water should be monitored, and CH concentrations must not exceed 10 mg/m^3 . The present study addresses the problem of how water treatment processes induce CH formation. Natural waters were chlorinated with different chlorine doses, and an undisputed correlation was observed between the quantity of the CH formed, the chlorine dose applied and the time of contact with the organic substances that were present in the water being treated. The formation of CH continued as long as chlorine was available in the water. The quantity of the total organic

carbon (TOC) was not the main contributory factor in the productivity of CH; there was another major contributing factor: the nature of the organic matter. An increased content of CH was observed under alkaline conditions ($\text{pH} > 7$). A high correlation ($R^2 > 0.9$) was found to occur between the content of chloral hydrate and that of chloroform in the water subjected to chlorination. It was demonstrated that the pre-ozonation process brought about a notable increase in the CH content and that the biofiltration process failed to provide a complete removal of the CH precursors. The efficiency of the biofiltration process was strongly influenced by the time of water-biofilter contact. The methods used for the analysis of CH (extraction with methyl-tert-butyl ether (MTBE) and separation by a gas chromatograph with a selective electron capture detector (GC/ECD)) made it possible to attain the detection limit of 0.05 mg/m^3 .

Keywords: Chlorine, disinfection by-products, chloral hydrate, trihalomethanes, aldehyde.