

Edward Zbieć, Jan R. Dojlido

Oznaczanie halogenoacetonitryli w wodzie do picia

Dezynfekcja wody chlorem może powodować powstanie licznych halogenowych związków organicznych. Obszerne badania nad tworzeniem tych związków przeprowadzono w latach 80. i 90. [1–4]. W wodzie po dezynfekcji występują trzy główne grupy produktów ubocznych, tj. trihalometany (THM), halogenowe kwasy octowe (HAA) i halogenoacetonitryle (HAN) [5]. Halogenoacetonitryle powstają podczas chlorowania wody zawierającej aminokwasy, proteiny i inne związki organiczne zawierające azot. Związki te pochodzą głównie z substancji humusowych. Toksykologia tych związków jest mało rozpoznana, w porównaniu do trihalometanów i kwasów halogenooctowych. Halogenoacetonitryle są łatwo wchłaniane z przewodu pokarmowego oraz szybko metabolizowane do związków jednowęglowych, w tym do cyjanów. Wykazano działanie teratogenne trihaloacetonitrylu na szczurach [6]. Dotychczas nie przeprowadzono długotrwałych badań nad rakotwórczością halogenowanych acetonitryli, chociaż istnieją uzasadnione podejrzenia co do ich właściwości rakotwórczych. W badaniach z udziałem bakterii [7] wykazano działanie mutagenne dichloroacetonitrylu i bromochloroacetonitrylu oraz teratogenne trichloroacetonitrylu. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych proponuje włączenie oznaczania trichloroacetonitrylu, dichloroacetonitrylu, bromochloroacetonitrylu i dibromoacetonitrylu do okresowego monitoringu jakości wody do picia [8]. Światowa Organizacja Zdrowia ustaliła tymczasowe dopuszczalne stężenia dla trichloroacetonitrylu na 1 mg/m^3 , dichloroacetonitrylu na 90 mg/m^3 i dibromoacetonitrylu na 100 mg/m^3 [9]. Dla bromochloroacetonitrylu brak jest dotychczas danych potrzebnych do ustalenia ich dopuszczalnego stężenia. Polskie przepisy nie normują stężeń halogenoacetonitryli.

Halogenoacetonitryle są stosunkowo rzadko badane w wodach do picia, w porównaniu z trihalometanami czy kwasami halogenooctowymi. Badania te dotyczą głównie dichloroacetonitrylu i jego bromowych analogów, tj. bromochloroacetonitrylu i dibromoacetonitrylu. W Holandii przeprowadzono badania nad zawartością trihalometanów i halogenoacetonitryli w wodzie pochodzącej z dziewięciu zakładów wodociągowych [10]. Oznaczono stężenia dichloroacetonitrylu (DCAN), bromochloroacetonitrylu (BCAN) i dibromoacetonitrylu (DBAN). Halogenoacetonitryle wykryto tylko w wodzie wodociągowej poddanej chlorowaniu. Maksymalne stężenia HAN dochodziły do 1 mg/m^3 . Był to głównie dibromoacetonitryl. W wodzie wodociągowej stężenie HAN było zazwyczaj nieco niższe, natomiast maksymalne stężenie

trihalometanów dochodziło do 50 mg/m^3 . W Stanach Zjednoczonych zbadano wodę pochodzącą z 14 dużych i 21 małych wodociągów w stanie Utah [4]. Oznaczono stężenia THM, HAA i HAN w wodzie po jej uzdatnieniu, w sieci wodociągowej oraz po 7-dobowym teście na powstawanie produktów ubocznych. Stężenie THM mieściło się w granicach $2+100 \text{ mg/m}^3$, HAA – $1+60 \text{ mg/m}^3$, a HAN – $0,5+5,0 \text{ mg/m}^3$. Stężenia produktów ubocznych w większości wypadków wzrastały w sieci wodociągowej i były zbliżone do wartości testu 7-dobowego, jakkolwiek w niektórych wypadkach nastąpił spadek stężeń w sieci. W badaniach przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie stwierdzono, że stężenia halogenoacetonitryli wahały się w granicach $1+10 \text{ mg/m}^3$, w zależności od zastosowanej dawki chloru [4,12].

Trudności w oznaczaniu halogenoacetonitryli wynikają z ich nietrwałości, gdyż ulegają one stopniowej hydrolizie w wodzie do kwasów halogenooctowych. Próbkki wody muszą być zatem przechowywane stosunkowo krótko w odpowiednich warunkach. Stężenia HAN w wodzie są niewielkie, w porównaniu ze stężeniami THM. Ponadto nie wszystkie wzorce HAN są dostępne w handlu oraz brak jest większości danych spektralnych (MS) w bibliotece wzorców, co utrudnia ich identyfikację.

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania metody oznaczania halogenoacetonitryli metodą mikroekstrakcji do fazy stałej (*Solid Phase Microextraction* – SPME), a następnie pomiaru ich stężeń za pomocą chromatografu gazowego na kolumnach kapilarnych. Mikroekstrakcja do fazy stałej jest nową metodą izolacji związków z matrycy stałej, ciekłej i gazowej [14]. Metoda ta jest obecnie intensywnie rozwijana, głównie w analizie związków lotnych.

Zasada metody SPME

Metodę mikroekstrakcji do fazy stałej stosuje się do oznaczania trichloroacetonitrylu, dichloroacetonitrylu, bromochloroacetonitrylu i dibromoacetonitrylu w surowych wodach powierzchniowych i uzdatnionych. Metoda ta polega na adsorpcji analitu do małej ilości adsorbentu (fazy aktywnej), który pokrywa włókno szklane. Adsorpcja prowadzona jest w standardowych warunkach (czas, temperatura). Desorpcja związków zachodzi pod wpływem wysokiej temperatury w komorze nastrzykowej chromatografu gazowego. Jedynym potrzebnym urządzeniem jest dawkopomiar przypominający strzykawkę z chowanym w igle włóknem szklanym pokrytym fazą aktywną. Przy opracowaniu metody SPME należy zbadać wpływ wielu parametrów dotyczących zarówno matrycy, doboru włókna oraz warunków ekstrakcji, które określają przydatność tej metody do określonego typu oznaczeń.

Zanieczyszczenia pochodzące ze szkła oraz matrycy mogą interferować z oznaczonymi związkami, co należy sprawdzić aby uniknąć fałszywych pików halogenoacetonitryli. Chemikalia stosowane do tych analiz są toksyczne i podejrzane o kancerogenność. Należy zatem zminimalizować ekspozycję chemików i pracować w dobrze wentylowanym pomieszczeniu.

Odczynniki i aparatura

Do analizy śladowej zastosowano jako rozpuszczalniki aceton i n-heksan (Merck). Do otrzymania buforów zastosowano siarczan amonu oraz fosforany sodu i potasu cz.d.a. (POCH-Gliwice). Wzorce otrzymano z substancji wzorcowych nitryli (Fluka, Sigma-Aldrich i Supelco) przez ich rozpuszczenie w acetonie. Do otrzymania buforu fosforanowego o $\text{pH}=5,29$ wykorzystano roztwór r_1 sporządzony przez rozpuszczenie $9,078 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ w 100 cm^3 wody destylowanej oraz roztwór r_2 sporządzony przez rozpuszczenie $0,472 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ w 100 cm^3 wody destylowanej.

Analizy wykonano na chromatografie gazowym HP 5890II z programowaną temperaturą (dozownik *split/splitless*), wyposażonym w dwa detektory ECD, analityczną kolumnę kapilarną (HP-5, $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,17 \text{ m}$) i kolumnę sprawdzającą (HP-101, $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,30 \text{ m}$). Chromatograf zasilano azotem, jako gaz dodatkowy stosowano również azot o czystości 99,999% obj. Ponadto w badaniach zastosowano wysokiej klasy cieplarkę, ręczny uchwyt do włókien oraz zestaw włókien adsorpcyjnych Kit-2 (Supelco). Dodatkowo wykorzystano szkło laboratoryjne, strzykawkę, mikrostrzykawkę, pipety i pojemniki z gwintowanymi nakrętkami i uszczelkami z silikonu pokrytego folią teflonową. Szkło laboratoryjne było starannie myte i wysuszone w temperaturze $180 \text{ }^\circ\text{C}$, tak aby nie zawierało śladów zanieczyszczeń organicznych. Chromatograf gazowy pracował w następujących warunkach:

- piec: $45 \text{ }^\circ\text{C}$,
- dozownik: $220 \text{ }^\circ\text{C}$,
- detektor: $350 \text{ }^\circ\text{C}$,
- gaz nośny: azot $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ (10 Psi),
- gaz dodatkowy: azot $47,6 \text{ cm}^3/\text{min}$,
- split: azot $64,5 \text{ cm}^3/\text{min}$,
- objętość próbki: $1 \mu\text{l}$.

Po uruchomieniu chromatografu przed analizami przeprowadzono kondycjonowanie włókna. W tym celu podniesiono temperaturę dozownika do $250 \text{ }^\circ\text{C}$ i wprowadzono do niego włókno na 30 min (ewentualnie 60 min) do uzyskania stabilnej linii zerowej bez żadnych pików. Przed analizą temperaturę dawknika ponownie obniżono do temperatury $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Podczas analiz włókno wprowadzono do dozownika na 4 min. Chromatograf kalibrowano przy różnych stężeniach wzorców. Liniowy zakres dynamiczny detektora sprawdzono okresowo wstrzykując po $1 \mu\text{l}$ z serii pięciu próbek roztworów wzorcowych o różnych stężeniach powyżej granicy oznaczalności.

Kalibracja układu chromatograficznego

Wykonano analizę chromatograficzną wzorców roztworów roboczych poszczególnych związków do kalibracji, wprowadzając do kolumny po $1 \mu\text{l}$ każdego z nich i ustalono czasy retencji dla poszczególnych oznaczanych związków. Następnie wprowadzono $1 \mu\text{l}$ roboczego roztworu wzorcowego z mieszaniną oznaczanych związków i potwierdzono czasy retencji (tab.1).

Tabela 1. Czasy retencji halogenoacetonitryli

Związek	Czas retencji, min
Trichloroacetonitryl	6,4
Dichloroacetonitryl	7,2
Bromochloroacetonitryl	10,9
Dibromoacetonitryl	20,2

Wykonano co najmniej po dwie analizy wodnych wzorców roztworów roboczych o różnych stężeniach, wprowadzając do 25 cm^3 wody bez zanieczyszczeń organicznych wszystkie składniki zgodnie z procedurą oraz odpowiednie ilości wzorca. Po adsorpcji włókno CWD/DVB wprowadzono do dozownika. Zmierzono powierzchnię pików odpowiadających poszczególnym halogenoacetonitrylom i obliczono średnie arytmetyczne z obu analiz chromatograficznych. Obliczono dla każdego związku współczynnik kalibracji (K_i), zdefiniowany jako powierzchnia pików odpowiadająca stężeniu $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ danego związku we wzorcowych roztworach roboczych.

Wykonanie oznaczenia

Próbki wody gromadzono w butelkach o pojemności 1 dm^3 zawierających dodatek 1 g krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ jako czynnika dechloracyjnego. Butelki zamknięto korkiem szklanym lub nakrętką z uszczelką teflonową (aluminium), bez pecherzyka powietrza. Próbki analizowano tak szybko, jak to było możliwe, przetrzymywano je w lodówce w temperaturze $4 \text{ }^\circ\text{C}$ nie dłużej niż 24 godz.

Standardy i próbki przed analizą doprowadzono do temperatury pokojowej. Do 25 cm^3 próbki wody dodano $0,1 \text{ cm}^3$ 20% roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, jako czynnika dechloracyjnego (jeżeli uprzednio nie był dodany), bufor fosforanowy ($2,4 \text{ cm}^3$ roztworu r_1 + $0,062 \text{ cm}^3$ roztworu r_2) oraz 5 g NaCl . Tak otrzymany roztwór z próbki był już wysolony i miał $\text{pH}=5,3$, co sprawdzono papierkiem wskaźnikowym.

W celu mikroekstrakcji 3 cm^3 przygotowanego roztworu próbki przeniesiono pipetą do mikropojemnika o objętości 4 cm^3 . Mikropojemnik zamknięto nakrętką z uszczelką teflonową i umieszczono na podstawie specjalnego statywu, na którym zamocowany był ręczny uchwyt z włóknem szklanym. Do roztworu wprowadzono włókno CWD/DVB (Carbowax/Divinylobenzen) tak, aby było całkowicie zanurzone w roztworze. Następnie statyw wraz z pojemnikiem i zanurzonym włóknem przeniesiono do cieplarki. Mikroekstrakcję (adsorpcję) prowadzono przez 30 min w temperaturze $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Po tym czasie włókno wyjęto z mikropojemnika i przeprowadzono analizę chromatograficzną przez wprowadzenie do dozownika włókna na 4 min, po czym wykonano analizę chromatograficzną.

Ocena metody

Limit detekcji i precyzję metody oceniono na podstawie analizy pięciu próbek wody bez zanieczyszczeń organicznych, do której dodano takie ilości wzorców, aby stężenie halogenoacetonitryli w wodzie było równe $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$. Limit detekcji oceniono na $0,04+0,08 \text{ mg}/\text{m}^3$ (tab.2), a oznaczalność na $0,4 \text{ mg}/\text{m}^3$. Względne odchylenie standardowe badanych nitryli wynosiło $3+7\%$.

Odzysk metody oceniono dla wszystkich analizowanych halogenoacetonitryli. Do 25 cm^3 wody wolnej od zanieczyszczeń

Tabela 2. Limit detekcji i precyzja metody

Związek	Stężenie dodane mg/m ³	Stężenie oznaczone mg/m ³	Odchylenie standardowe mg/m ³	Względne odchylenie standardowe, %	Limit detekcji mg/m ³
Trichloroacetonitryl	0,500	0,411	0,027	6,6	0,081
Dichloroacetonitryl	0,500	0,376	0,012	3,2	0,036
Bromochloroacetonitryl	0,500	0,384	0,013	3,4	0,039
Dibromoacetonitryl	0,500	0,402	0,023	5,7	0,069

Wyniki oparte o analizę 5 próbek wody bez zanieczyszczeń organicznych

organicznych, jak i do wody wodociągowej, dodano roztworu wzorcowego i oznaczono stężenie halogenoacetonitryli. Wyniki uzyskane dla wody bez zanieczyszczeń organicznych i wody wodociągowej z Wodociągu Północnego, ujmującego wodę z Zalewu Zegrzyńskiego, zawierającej 5 mg/m³ poszczególnych związków, zamieszczono w tabelach 3 i 4.

Jak wynika z tego zestawienia, względne odchylenie standardowe dla wody bez zanieczyszczeń organicznych, dla pięciu porcji próbek, wynosiło 2,9÷5,4%, a średni odzysk utrzymywał się na poziomie 93÷97% (tab.3). Badania odzysku wykonane dla próbek wody z Zalewu Zegrzyńskiego dały wyniki bardziej rozbieżne. W zależności od nitrylu odzysk wynosił 82÷92%, a względne odchylenie standardowe 3,1÷5,8% (tab.4).

W celu sprawdzenia metody oznaczono stężenia halogenoacetonitryli w wodzie surowej ujmowanej przez Wodociąg Północnym i Wodociąg Centralny w Warszawie oraz w wodzie uzdatnionej pobranej z sieci wodociągowej. Wyniki zestawiono w tabelach 5 i 6. Stwierdzono, że w wodach surowych nie występowały halogenoacetonitryle. Występowały one jedynie w wodach wodociągowych, które poddano dezynfekcji chlorem. Trichloroacetonitryl nie występował w żadnej wodzie wodociągowej. Pozostałe halogenoacetonitryle,

tnz. dichloroacetonitryl, bromochloroacetonitryl oraz dibromoacetonitryl występowały w stężeniach 0,4÷4,6 mg/m³. W Wodociągu Północnym oraz w Wodociągu Centralnym stosowana jest dezynfekcja wody chlorem gazowym (w Wodociągu Centralnym z dodatkiem ClO₂). Różnice w stosowanych dezynfektantach nie odzwierciedlały wyraźnych różnic w stężeniach halogenoacetonitryli w badanych wodach. Zaobserwowano jedynie nieznacznie niższe stężenia bromianowych halogenoacetonitryli w wodzie uzdatnionej w Wodociągu Północnym. Należy zaznaczyć, że wyniki zestawione w tabelach 5 i 6 powinny być potwierdzone metodą spektrometrii masowej.

Podsumowanie

Opracowano metodę oznaczania halogenoacetonitryli w wodzie do picia metodą mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). Opracowana metoda jest stosunkowo prosta i szybka, zapewniając jednocześnie uzyskanie dobrych odzysków w granicach 80÷90%. Metoda jest czuła, a względne odchylenie standardowe nie przekracza 10%. Jej zaletą jest duża selektywność, co pozwala na znaczne ograniczenie wpływu

Tabela 3. Odzysk dla wody bez zanieczyszczeń organicznych

Związek	Stężenie dodane mg/m ³	Stężenie oznaczone mg/m ³	Odchylenie standardowe mg/m ³	Względne odchylenie standardowe, %	Średni odzysk %
Trichloroacetonitryl	5,00	4,76	0,258	5,4	95,2
Dichloroacetonitryl	5,00	4,66	0,134	2,9	93,2
Bromochloroacetonitryl	5,00	4,86	0,144	3,0	97,1
Dibromoacetonitryl	5,00	4,71	0,236	5,0	94,3

Wyniki oparte o analizę 5 próbek wody

Tabela 4. Odzysk dla wody wodociągowej (wrzesień 2000 r.)

Związek	Stężenie dodane mg/m ³	Stężenie oznaczone mg/m ³	Odchylenie standardowe mg/m ³	Względne odchylenie standardowe, %	Średni odzysk %
Trichloroacetonitryl	5,00	4,20	0,245	5,8	84,0
Dichloroacetonitryl	5,00	4,46	0,129	2,9	89,2
Bromochloroacetonitryl	5,00	4,62	0,144	3,1	92,4
Dibromoacetonitryl	5,00	4,10	0,217	5,3	82,0

Wyniki oparte o analizę 5 próbek wody ze znanym dodatkiem

Tabela 5. Stężenia halogenoacetonitryli w wodzie surowej i uzdatnionej w Wodociągu Północnym

Związek mg/m ³	14.06.2000		12.07.2000		23.08.2000		06.09.2000		04.10.2000		08.11.2000		06.12.2000	
	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć
Trichloroacetonitryl	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Dichloroacetonitryl	nw.	4,17	nw.	3,14	nw.	0,68	nw.	0,58	nw.	0,45	nw.	1,39	nw.	1,38
Bromochloroacetonitryl	nw.	1,02	nw.	1,19	nw.	0,97	nw.	0,77	nw.	0,49	nw.	0,46	nw.	0,47
Dibromoacetonitryl	nw.	0,48	nw.	nw.	nw.	0,77	nw.	0,60	nw.	0,85	nw.	nw.	nw.	nw.

Tabela 6. Stężenia halogenoacetonitryli w wodzie surowej i uzdatnionej w Wodociągu Centralnym

Związek mg/m ³	14.06.2000		12.07.2000		23.08.2000		06.09.2000		04.10.2000		08.11.2000		06.12.2000	
	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć	ujęcie	sieć
Trichloroacetonitryl	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Dichloroacetonitryl	nw.	2,37	nw.	1,47	nw.	0,49	nw.	0,56	nw.	0,42	nw.	0,82	nw.	nw.
Bromochloroacetonitryl	nw.	1,26	nw.	0,56	nw.	0,86	nw.	0,99	nw.	0,44	nw.	0,41	nw.	0,85
Dibromoacetonitryl	nw.	0,45	nw.	4,59	nw.	0,98	nw.	0,81	nw.	0,77	nw.	2,23	nw.	1,86

matrycy na wyniki pomiarów. Możliwe jest również badanie tą metodą związków lotnych z fazy nadpowierzchniowej.

Omówioną metodę wykorzystano do oznaczeń haloacetonitryli w wodzie surowej i uzdatnionej. Obecność haloacetonitryli (DCAN, BCAN, DBAN) w stężeniach maksymalnie do 5 mg/m³ stwierdzono jedynie w wodzie pobranej z sieci wodociągowej.

LITERATURA

1. T. A. BELLAR, J. J. LICHTENBERG, R. C. KRONER: Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal AWWA*, 1974, Vol. 66, pp. 703–706.
2. J. J. ROOK: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.*, 1974, Vol. 23, pp. 234–243.
3. D. E. JOHNSON, S. J. RANDKE: Removing nonvolatile organic chlorine and its precursors by coagulation and softening. *Journal AWWA*, 1983, Vol. 75, pp. 249–253.
4. B. G. OLIVER: Dihaloacetonitriles in drinking water, algae and fulvic acids as precursors. *Env. Sci. & Technol.*, 1983, Vol. 17, pp. 80–83.
5. P. C. SINGER, A. OBOLENSKY, S. GREINER: DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters. *Journal AWWA*, 1995, Vol. 87, pp. 83–92.
6. M. K. SMITH, E. L. GEORGE, H. ZENICK, J. M. MANSON, J. A. STOBER: Developmental toxicity of halogenated acetonitriles. Drinking water by products of chlorine disinfection. *Toxicology*, 1987, Vol. 46, pp. 83–93.
7. R. J. BULL, F. C. KOPFLER: Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products. AWWA Research Foundation, Denver 1991.
8. US EPA Monitoring requirements for public drinking water supplies. Proposed rule. *Federal Register*. 1994, 40 CFR, Part 141, Vol. 59, No. 28.
9. H. KŁOSS-TRĘBACZKIEWICZ, E. OSUCH-PAJDZIŃSKA, M. ROMAN: Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Tom 1. Zalecenia. PZITS, Warszawa 1998.
10. R. J. B. PETERS, E. W. B. DE LEER, L. DE GALANT: Dihaloacetonitriles in Dutch drinking waters. *Water Res.*, 1990, Vol. 24, pp. 797–800.
11. E. C. NIEMIŃSKI, S. CHAUDHURI, T. LAMOREAUX: The occurrence of DBPs in Utah drinking waters. *Journal AWWA*, 1993, Vol. 85, pp. 98–105.
12. M. L. TREHY, R. A. YOST, C. J. MILES: Chlorination by-products of amino acids in natural waters. *Env. Sci. & Technol.*, 1986, Vol. 20, pp. 1117–1122.
13. E. ZBIEĆ, J. R. DOJLIDO: Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 3(74), ss. 37–44.
14. J. PAWLISZYN: Solid Phase Microextraction. Theory and Practice. Wiley-VCH, New York 1997.

Determination of Haloacetonitriles (HANs) in Drinking Water

A method was developed, in which HANs in potable water are determined by solid phase microextraction (SPME) The analytical procedure is relatively quick and simple, yielding satisfactory recoveries, which range between 80% and 90%. The detection limit was evaluated as 0.04 to 0.08 mg/m³. The method is very sensitive with a relative standard deviation lower than 10%. A major advantage is its remarkable sensitivity, which makes it possible to limit the matrix effect. The analytical method

proposed was made use of to determine HANs concentrations in the treated water from the Northern and Central Waterworks of Warsaw. HANs content was found to be insignificant (totalling up to 5 mg/m³). Determined were predominantly dichloroacetonitrile, bromochloroacetonitrile and dibromoacetonitrile. Brominated HANs detected in the water intake for the Northern Waterworks occurred at slightly lower concentrations.