

Jacek Nawrocki

Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat

Uboczne produkty dezynfekcji są grupą niepożądanych substancji, tworzących się na skutek reakcji środków dezynfekcyjnych z domieszkami i zanieczyszczeniami wody. Znaczną większość tych produktów stanowią związki organiczne, lecz także niektóre związki nieorganiczne, takie jak bromiany, chloryny i chlorany, zaliczane są do tej grupy. Odkrycie ubocznych produktów dezynfekcji (co nastąpiło w 1974 r. [1,2]), z których większość występuje na poziomach milionowych części grama w litrze wody (ppb, np. mg/m^3) lub niższych, było możliwe dzięki rozwojowi metod analitycznych, a w szczególności chromatografii gazowej, detektora wychwytu elektronów oraz spektrometrii mas. Wiedza zdobyta dzięki badaniom analitycznym posłużyła do ustanowienia nowych regulacji prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia, a dzięki temu do ochrony zdrowia konsumentów.

Procesy technologiczne oczyszczania wody muszą dzisiaj uwzględniać problem tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji, jednak Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) [3] podkreśla prymat właściwej dezynfekcji wody, zabezpieczenia pewności mikrobiologicznej wody w sieci, a co za tym idzie – koniecznej obecności środka dezynfekcyjnego w wodzie. Brak dezynfekcji wody grozić może nieobliczalnymi skutkami, jak to pokazał przypadek epidemii cholery w Limie w Peru w 1991 r. Wzajemne relacje pomiędzy dezynfekcją, zagrożeniem chemicznym i biologicznym można podsumować następująco [4]:

– ryzyko śmierci spowodowanej obecnością patogenów w wodzie wodociągowej jest co najmniej 100÷1000-krotnie większe, niż ryzyko nowotworu spowodowanego ubocznymi produktami dezynfekcji,

– ryzyko zachorowania związanego z obecnością patogenów w wodzie jest 10000÷100000-krotnie większe, niż ryzyko zachorowania na nowotwór spowodowany obecnością ubocznych produktów dezynfekcji,

Uboczne produkty dezynfekcji doczekały się także opracowań książkowych, poświęconych wyłącznie powstawaniu i kontroli tych substancji podczas procesów technologicznych [5,6]. Także w języku polskim ukazała się książka poświęcona analizie ubocznych produktów dezynfekcji wody [7].

Wszystkie środki dezynfekcyjne, jako silnie działające utleniacze, powodują powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji. Tabela 1 zawiera typowe środki dezynfekcyjne i powstające przy ich udziale produkty uboczne.

Tylko dla części ubocznych produktów dezynfekcji istnieją dzisiaj regulacje prawne, dotyczące ich zawartości w wodzie wodociągowej. W tabeli 2 zestawiono uboczne produkty dezynfekcji, których zawartość w wodzie przeznaczonej do spożycia jest regulowana polskim prawem. Warto podkreślić, że dzisiejsze regulacje prawne są niemal dokładnym (z wyjątkiem chloranów i chlorynów) odbiciem prawa obowiązującego w Unii Europejskiej.

Uboczne produkty chlorowania wody

Już od 30 lat technologom wody towarzyszy świadomość występowania ubocznych produktów chlorowania wody. W 1974 r. ukazały się dwa pierwsze doniesienia dotyczące występowania chloroformu i innych trihalometanów w wodach poddanych chlorowaniu [1,2]. Doniesienia te zbiegły się w czasie z innymi, mówiącymi o podejrzeniach kancerogenności chloroformu [9]. Od tego czasu przeprowadzono niezliczone badania toksyczności ostrej i chronicznej, olbrzymiej grupy związków identyfikowanych jako uboczne produkty chlorowania wody, na różnych zwierzętach. Wspólną cechą tych badań były stosunkowo duże dawki, wielokrotnie przekraczające rzeczywiste, spożywane wraz z wodą. Na podstawie tych badań wyznaczono wartości wskaźników NOAEL (no observed adverse effect level) lub LOAEL (lowest observed adverse effect level). Także chloroform był przedmiotem takich badań. Światowa Organizacja Zdrowia zaliczyła chloroform w swoich wytycznych z 1996 r. do grupy 2B (zgodnie z sugestiami Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC), tzn. „możliwe, iż czynnik jest kancerogeny dla człowieka”. Do tej grupy zalicza się dany czynnik wówczas, jeśli istnieją niewystarczające dowody dla nowotworów wywołanych przez niego u człowieka, ale istnieją wystarczające dowody na kancerogenność czynnika w stosunku do zwierząt. Światowa Organizacja Zdrowia określiła dopuszczalną zawartość chloroformu w wodzie na poziomie 200 mg/m^3 (w pierwszej edycji wytycznych WHO z 1984 r. proponowano 30 mg/m^3 jako NDS [10]). Tę samą zawartość chloroformu (200 mg/m^3) podtrzymano w ostatnio wydanych wytycznych z 2004 r. [3]. Wartość ta oparta jest jednak na nieco innych przesłankach. Wzięto mianowicie pod uwagę nie tylko prostą konsumpcję chloroformu, ale także drogę inhalacyjną, która według badań [11] jest co najmniej tak samo istotna. Wagę przedostawania się chloroformu do organizmu człowieka drogą inhalacyjną potwierdzono w wielu badaniach [12–18]. Kolejnym głównym źródłem chloroformu jest żywność. Źródła te dostarczają współczesnemu człowiekowi mniej więcej jednakowe dawki chloroformu. Do obliczeń dopuszczalnej zawartości chloroformu

Tabela 1. Środki dezynfekcyjne i uboczne produkty dezynfekcji wody

Środek dezynfekcyjny	Organiczne produkty uboczne	Nieorganiczne produkty uboczne
Chlor	Trihalometany, kwasy halogenoocetowe, halogenoacetonitryle, halogenoaldehydy, halogenopikryny, halogenoketony, nitrozodimetyloamina (NDMA), aldehydy, 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (MX), kwasy karboksylowe	–
Dwutlenek chloru	Aldehydy, kwasy karboksylowe	Chloryny, chlorany
Ozon	Aldehydy, kwasy karboksylowe, aldo- i ketokwasy	Bromiany

Tabela 2. Dopuszczalna zawartość ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie przeznaczonyj do spożycia [8]

Substancja	Wartość dopuszczalna mg/m ³
Bromiany	25 (10*)
Bromodichlorometan	15
Chloraminy	500
Chlorany	200
Chloryny	200
Formaldehyd	50
Tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	2
Trichloroaldehyd octowy (wodzian chloralu)	10
Trichlorometan (chloroform)	30
2,4,6-Trichlorofenol	200
ΣTHM	150 (100*)

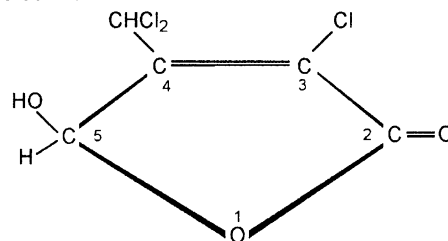
*od 1 stycznia 2008 r.

w wodzie wodociągowej przyjmuje się, że z wody pochodzi ok. 50% chloroformu wchłanianego przez organizm człowieka [3]. Przykład chloroformu pokazuje, jak zmieniał się stan wiedzy w ciągu tych 30 lat i jak w związku z tym modyfikowano odpowiednie wytyczne dotyczące zdrowia człowieka. Nowe światło na zrozumienie roli ubocznych produktów dezynfekcji rzucają najnowsze badania [19] pokazujące, jak zmienia się ich zawartość np. w trakcie gotowania wody. Warto zauważyć, że zarówno europejskie jak i polskie przepisy sanitarne w tym zakresie są znacznie bardziej restrykcyjne niż wytyczne WHO.

Kwasy halogenoocetowe powszechnie uważa się za drugą – po THM – klasę istotnych produktów ubocznych dezynfekcji. Grupa ta składa się z kwasów monochloroocetowego, dichloroocetowego i trichloroocetowego, kwasów bromoocetowych oraz z pochodnych obu tych halogenów. Dla kwasu monochloroocetowego WHO proponuje 20 mg/m³, dla dichloroocetowego – 50 mg/m³, a dla trichloroocetowego – 200 mg/m³, jako tymczasowe zawartości maksymalne. Według WHO brak jest wystarczających danych do sformułowania przepisów ograniczających zawartość kwasów bromoocetowych w wodzie do picia. Ani polskie, ani europejskie ustawodawstwo nie przewidują normowania zawartości kwasów halogenoocetowych w wodach wodociągowych [3], natomiast w Stanach Zjednoczonych przeciwnie – kwasy halogenoocetowe należą do ubocznych produktów dezynfekcji, regulowanych przez prawo od 1998 r. [9]. Według przepisów Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) sumaryczna zawartość pięciu kwasów haloocetowych (monochloro-, dichloro-, trichloro-, monobromo- i dibromoocetowy) nie może przekraczać 60 mg/m³. Ostatnio wykazano, że kwasy halogenoocetowe rozkładają się do odpowiednich THM w wodzie przesyłanej siecią wodociągową, jak również że ewentualnie występujące kwasy jodoocetowe będą znacznie szybciej uległy takiemu rozkładowi [20].

Światowa Organizacja Zdrowia w swoich wytycznych z 1993 r. [10] ujmuje także acetonitryle, wyznaczając dla nich tymczasowo dopuszczalne zawartości na poziomie 90 mg/m³ dla dichloro-, 100 mg/m³ dla dibromo- i 1 mg/m³ dla trichloroacetonitrylu. W 2004 r. wartości te zostały określone przez WHO na 20 mg/m³ i 70 mg/m³, odpowiednio dla dichloro- i dibromoacetonitrylu, natomiast wycofano się z określania ograniczeń dla trichloroacetonitrylu [3]. W europejskim i polskim prawodawstwie nie ma takich regulacji.

MX, czyli 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (rys. 1), jest kolejnym związkiem, który – ze względu na niezwykle aktywność mutagenną – wzbudzał w latach 90. wiele obaw.



Rys. 1. Struktura 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanonu (MX)

Wykazano, że jest on odpowiedzialny za 63+76% aktywności mutagennej wody po chlorowaniu [21–23]. W latach 90. przeprowadzono wiele badań nad podejrzaną kancerogennością tego związku. Mimo niezwyklej aktywności mutagennej, jaką obserwuje się na szczepach bakterii *Salmonella typhimurium*, MX nie okazał się szczególnie aktywnym kancerogenem. Obserwowano co prawda jego aktywność na gryzoniach, ale przy dawkach dobowych znacznie przekraczających ilości, jakie może w ciągu całego życia spożyć człowiek [24]. Światowa Organizacja Zdrowia wyznaczyła więc stosunkowo wysoką dopuszczalną zawartość MX w wodzie do picia na poziomie 1,8 mg/m³, podczas gdy dotychczas obserwowane zawartości tego związku nie przekraczały 80 µg/m³. Przeprowadzone w 2002 r. badania produktów ubocznych dezynfekcji wody w Stanach Zjednoczonych [25] dowodzą jednak, iż zawartość MX w wodzie po chlorowaniu może znacznie przekraczać 80 µg/m³, bowiem stwierdzono nawet ok. 300 µg/m³. Podobnie bardzo wysoką zawartość MX oznaczono w jednym z miast rosyjskich, gdzie wykryto jego obecność w ilości ok. 160 µg/m³ [26]. W badaniach przeprowadzonych dla 36 systemów dystrybucji wody w stanie Massachusetts (USA) stwierdzono obecność MX w wodzie w ilości do 80 µg/m³ [21].

Swój wkład w analitykę MX ma również Zakład Technologii Uzdatniania Wody Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w którym opracowano metody analityczne istotnie poprawiające wykrywalność tego związku [27–31]. Wprowadzenie derywatywacji za pomocą izopropanolu [27] pozwoliło obniżyć granicę wykrywalności MX o rząd wielkości. Ta własna procedura jest już stosowana przez inne grupy badawcze [32].

Kolejną substa ncj, będącą dzisia j w centrum zainteresowania nauki, jest nitrozodimetyloamina (NDMA – $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}$) – związek kancerogeny, wykrywany w chloroaminowanej wodzie w stanie Kalifornia (USA) na poziomie $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz w znacznie wyzszych stenieniach w cikach oczyszczonych poddanych chlorowaniu [33]. Wszystkie aspekty powstawania, analityki i usuwania nitrozodimetyloaminy z wody zosta ły wyczerpującą omówione w przeglądowej pracy [34]. Niedawno wyjaśniono mecha nizm tworzenia si ę nitrozodimetyloaminy podczas chlorowania wody zawierającej dimetyloamin ę i jony amonowe [35–37]. Ostatnio wykazano także, że nawet azot zawarty w substancjach humusowych może by ę Źród łem NDMA podczas chlorowania wody [38], chociaż powstające w ten sposób ilości NDMA są nieistotne dla zdrowia cz ło wiewka. Ta nitrozoamina jest czynnikiem kancerogennym, zakwalifikowanym przez Agencj ę Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych do grupy 2B. Histori ę odkrycia zanieczyszczenia wody NDMA można znale ę w Internecie (California Department of Health Services) [39]. Bardzo ma łe stenienia NDMA stwarzają duże trudności analityczne, jednakke opracowano już metody pozwalające na oznaczenia $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za pomocą GC/MS [40], a wysokociśnieniowa chromatografia cienkowarstwowa zapewnia – po upochodnieniu i detekcji fluorescencyjnej – oznaczenie nawet $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [41]. Problem powstawania NDMA nie jest jednak ograniczony wy łącznie do chlorowania. W ostatnio opublikowanych pracach wykazano, że dezynfekcja wody zawierającej dimetyloamin ę dwutlenkiem chloru również prowadzi do powstania nitrozoaminy [42,43]. Jakkolwiek mecha nizm tworzenia nitrozoaminy pod wplywem dwutlenku chloru nie jest jeszcze wyjaśniony, to powstawanie tego związku zosta ło potwierdzone zarówno chromatograficznie, jak i przy użyciu spektrometrii mas. Wydaje si ę, że mecha nizm tworzenia NDMA w reakcji dimetyloaminy z dwutlenkiem chloru zak ła da ę musi cz ęsciowe utlenianie aminy do kwasu azotawego i nityfikacj ę cz ęsci pozosta łej aminy.

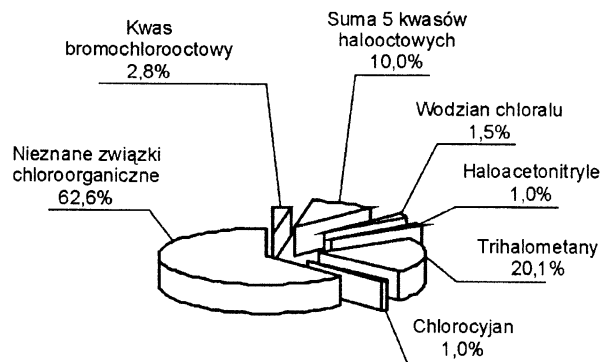
Dzisia uwaga laboratoriów badawczych koncentruje si ę na bromowanych i jodowanych produktach ubocznych utleniania [33]. Wed łu g szeroko zakrojonych bada ń przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych [25,33], związki bromoorganiczne zas łu guj na szczególną uwag ę, gdyż np. dibromonitrometan jest o co najmniej jeden rząd wielkości bardziej genotoksyczny ni MX [33]. Tworzenie związków bromoorganicznych zachodzi zarówno podczas chlorowania, jak i podczas ozonowania wody zawierającej bromki [44,45]. Zawarto ę bromków w wodach powierzchniowych w Europie i USA jest bardzo zrznicowana i waha si ę w granicach $10\text{--}1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ [44,45], wody Morza Galilejskiego, wykorzystywane szeroko w izraelskim systemie zaopatrzenia w wod ę do picia, zawierają $2 \text{ g}/\text{m}^3$ [46,47], a na Krecie w okresach suszy zawarto ę bromków może si ęga ę $4 \text{ g}/\text{m}^3$ [48]. Zarówno naturalne (intruzj wód morskich, wody ze szczególnych formacji geologicznych), jak i antropogeniczne przyczyny (gornictwo, przemys ły) mogą podwyszcza ę zawarto ę bromków w wodach powierzchniowych. Obecno ę bromków w wodzie ma szczególne znaczenie w wypadku jej ozonowania, gdyż stwarza moliwo ę powstania innego produktu ubocznego, tj. bromianów. Jednak bromki to także bromoorganiczne produkty uboczne, takie jak kwasy bromooctowe, z ktorych kwas monobromooctowy okazuje si ę powodowa ę silny efekt cytotoksyczny i genotoksyczny [9]. Z kolei dezynfekcja wody zawierającej stosunkowo dużo bromków dezynfektantami mieszanymi (ClO_2+Cl_2), doprowadzi ła do powstania

2,3,5-tribromopiro łu, ktory okaza ły si ę 4,5-krotnie bardziej cytotoksyczny ni MX [47]. Ponieważ związki bromoorganiczne wydają si ę by ę bardziej mutagenne, cyto- i genotoksyczne ni związki chloroorganiczne, to bromowane analogi MX znajdują si ę także w polu zainteresowania naukowców badających uboczne produkty dezynfekcji. Już we wczesnych etapach bada ń nad MX zwracano uwag ę na tzw. BMX – bromowane analogi MX [49]. I rzeczywiście, w szeroko zakrojonych badaniach produktów ubocznych dezynfekcji przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych, otwarte i pierścieniowe formy BMX obserwowano nawet w ilościach powyżej $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [33,84].

Zidentyfikowano już kilkadziesiat ubocznych produktów chlorowania wody, ale w literaturze ukazują si ę wciąż doniesienia o identyfikacji nowych związków – czego przyk ła dem są związki jodoorganiczne, wykrywane w rejonach nadbrzeżnych. W tej grupie związków wykryto zarówno trihalometany zawierające jod, jak i halogenowane kwasy organiczne. Zawarto ę trihalometanów zawierających jod może si ęga ę nawet $15 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy czym stanowi ę one mogą 2+15% sumy trihalometanów [25]. Najpowszechniej wykrywano je w systemach uzdatniania wody wykorzystujących chloraminy do dezynfekcji, a najcz ęściej wykrywanym związkiem by ły dichlorojodometan. Wykrywano także jodowane kwasy karboksylowe. Kwasy te z kolei by ły przedmiotem bada ń w pracy [50], w ktorej stwierdzono znaczną toksyczno ę tych związków. Okaza ły si ę one znacznie bardziej mutagenne i cytotoksyczne, niż odpowiednie kwasy chloro- czy bromopochodne [9], lecz zagrożenia z nimi związane można oceni ę jako stosunkowo niewielkie, ze wzg łu du na ich niestabilno ę [20]. Wiele prac powsta ły w Berlinie wskazują na inne, antropogeniczne Źród ło związków jodoorganicznych, ktorymi są Źródki kontrastowe stosowane w badaniach radiologicznych. Związki te wykrywa si ę już nawet w wodach wodociągowych [51,52]. Wyrażono też przekonanie, że produkty jodoorganiczne wiz si ę z koloidami i/lub z substancjami organicznymi naturalnie wyst ępujcymi w wodzie [52]. To przypuszczenie zosta ło potwierdzone w badaniach przeprowadzonych w Danii, gdzie wody wodociągowe zawierają stosunkowo wysokie zawartości jodu [53]. Podobne ilości jodków wykrywa si ę w wodach tureckich [54]. Z kolei trzy trihalometany zawierające jod wykryto w wodzie wodociągowej w Barcelonie [55].

Jak wynika z powyższego przeglądu, chlorowanie wody prowadzi zawsze do powstania chloroorganicznych produktów ubocznych. Jednak obecno ę bromków i/lub jodków w wodzie b ędzie prowadzi ła do znacznego poszerzenia gamy powstających produktów ubocznych o związki bromo- i/lub jodoorganiczne oraz kombinacje związków halogenoorganicznych, zawierających wszystkie atomy tych halogenów. Wplyw zawartości bromków w wodzie surowej na specjacje ubocznych produktów dezynfekcji jest ogromny – wzrost zawartości bromków prowadzi do wzrostu zawartości bromopochodnych, zawierających kilka atomów bromu, zarówno w grupie THM, jak i w grupie kwasów halogenooctowych [6]. Bromki w wodzie stymulowa ę też b ęda ę powstawanie sumarycznie wi ększych ilości trihalometanów [56]. Związki bromoorganiczne mogą także powstawa ę na skutek ozonowania wody, co jest związane z dużą szybkością reakcji utleniania bromków do kwasu podbromowego [45]. Sprzeczne opinie panuj natomiast na temat zachowania si ę jodków w trakcie ozonowania – z jednej strony stwierdzono, że jodki utleniane są do jodanw [45,57], co nie stwarza żadnego zagrożenia dla cz ło wiewka, natomiast z drugiej – zidentyfikowano jodoform po ozonowaniu wód zawierających jodki [25].

Chociaż setki ubocznych produktów chlorowania zidentyfikowano, to jednak na podstawie bilansu chloru wprowadzonego do wody można ocenić, że poważna część chloru organicznego nadal pozostaje nieznaną. Z zawartości całkowitego chloru organicznego (TOX) i oznaczanych stężeń znanych, chloroorganicznych produktów ubocznych dezynfekcji, szacuje się, że ok. 2/3 chloroorganicznych produktów ubocznych pozostaje w wodzie albo w formie silnie polarnych niskocząsteczkowych związków organicznych, albo w formie wysokocząsteczkowych substancji chloroorganicznych [9,58,59]. Na rysunku 2 przedstawiono schemat sumujący znane i nieznanie uboczne produkty chlorowania na podstawie prac [9,58,59]. Schemat ten znakomicie obrazuje obecne potrzeby analityczne wynikające z nieznanymi przeważającej części ubocznych produktów dezynfekcji wody.



Rys. 2. Chloroorganiczne uboczne produkty dezynfekcji [9,57,58]

Związki te (należące do grupy nieznanych składników TOX), jako substancje silnie polarne, źle (lub wcale) ekstrahują się do niepolarnych rozpuszczalników organicznych. Trudno jest więc otrzymać zateżone ekstrakty tych substancji, które mogłyby służyć do badań toksykologicznych.

Uboczne produkty ozonowania wody

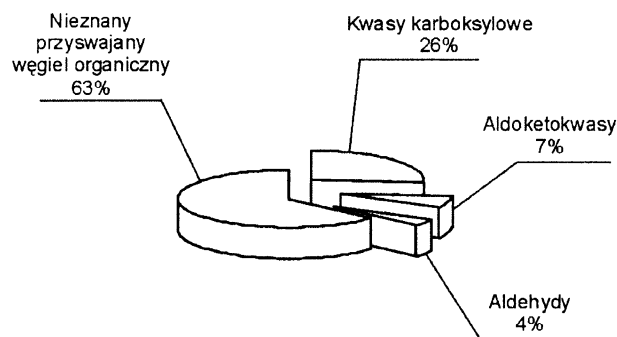
Ozonowanie również powoduje tworzenie wielu produktów ubocznych, przy czym wyodrębnić można cztery klasy tych produktów:

- niskocząsteczkowe związki organiczne, takie jak kwasy karboksylowe, keto- i aldo kwasy oraz aldehydy,
- bromowane związki organiczne, których przykładem są kwasy bromooctowe i bromoform,
- nieorganiczny, uboczny produkt ozonowania, tj. bromiany,
- utlenione, silnie polarne związki organiczne podatne na biodegradację.

Jak z tego wynika, obecność bromków w wodzie może w znaczny sposób wpływać na jakość produktów ozonowania i wynikiem ozonowania mogą być także produkty halogenoorganiczne.

W sensie ilościowym najpoważniejszą – poznaną – grupą ubocznych produktów ozonowania są kwasy karboksylowe, tj. mrówkowy, octowy, szczawiowy i propionowy. Obecność tych kwasów sprawia, że znacząco rośnie biodegradowalność substancji organicznych po procesie ozonowania. Fakt ten można dzisiaj wykorzystać do usuwania części węgla organicznego z wody. Jednak – podobnie jak w wypadku chlorowania – do dziś nie wyjaśniono, jakie związki odpowiedzialne są za całość obserwowanego wzrostu biodegradowalności

substancji organicznych po ozonowaniu [9]. Dostępne dane pozwalają na wyjaśnienie 37+40% wzrostu przyswajalnego węgla organicznego (PWO) (rys. 3).



Rys. 3. Skład przyswajalnego węgla organicznego po ozonowaniu wody [9,58]

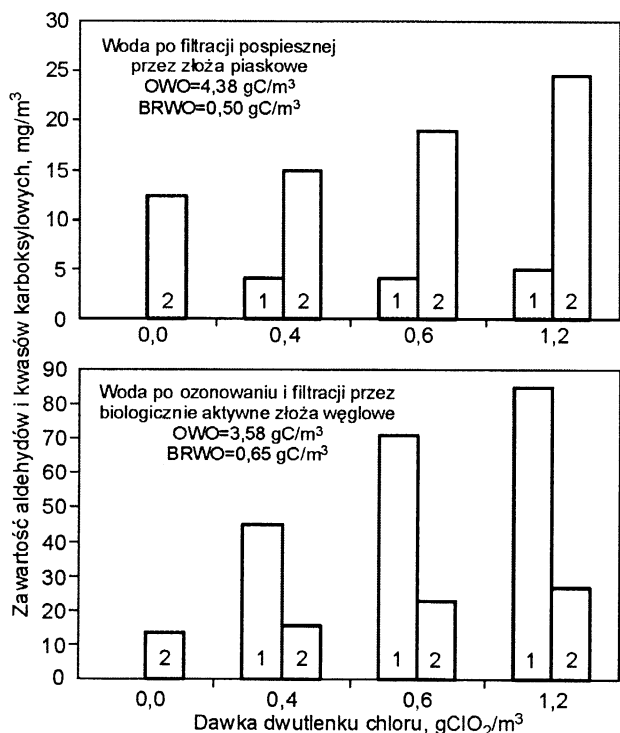
Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru

Dwutlenek chloru (ClO_2) stosowany jest szeroko w oczyszczaniu wody, i to zarówno jako utleniający czynnik technologiczny, jak i jako środek dezynfekcyjny. Literatura szeroko opisuje zalety stosowania dwutlenku chloru w stosunku do chloru – przede wszystkim brak tworzenia chloroorganicznych produktów ubocznych, brak reaktywności z jonami amonowymi oraz stabilna aktywność bakterioobójcza w całym praktycznym zakresie pH wody [60,61]. Stosowanie dwutlenku chloru prowadzi jednak do powstania w wodzie produktów ubocznych w postaci chlorynów i chloranów. Światowa Organizacja Zdrowia wprowadziła dla tych związków, w poprzednim wydaniu swoich wytycznych [10], tymczasowe wartości dopuszczalne wynoszące $0,2 \text{ g/m}^3$. W tym samym czasie w Stanach Zjednoczonych obowiązywały znacznie mniej rygorystyczne wartości, tj. 1 g/m^3 dla chlorynów i chloranów [9]. W najnowszym wydaniu wytycznych Światowa Organizacja Zdrowia zmodyfikowała swoje zalecenia do $0,7 \text{ g/m}^3$ dla obu tych produktów ubocznych [3]. Tymczasem w Polsce obowiązuje bardzo rygorystyczny przepis dotyczący zawartości zarówno chloranów jak i chlorynów, tj. $0,2 \text{ g/m}^3$, który praktycznie uniemożliwia wykorzystanie dwutlenku chloru jako czynnika technologicznego, a nawet jego stosowanie jako środka dezynfekcyjnego. W Izraelu obowiązuje dopuszczalna zawartość chlorynów $0,5 \text{ g/m}^3$ [47], natomiast we Włoszech obowiązuje będzie – podobna do polskiej – rygorystyczna norma dla chlorynów wynosząca $0,2 \text{ g/m}^3$, chociaż przejściowo, do końca 2006 r., zezwala się na $0,8 \text{ g/m}^3$ [62].

Dwutlenek chloru reaguje także z substancjami organicznymi, co prowadzi do powstania wielu organicznych produktów ubocznych. Reakcja dwutlenku chloru z substancjami humusowymi wg pracy [63] polega na rozerwaniu wiązań β -aryloeterowych, co prowadzi do utworzenia chinonów, kwasów mukonowych i estrów metylowych tych kwasów. Według prac [46,47,64] głównymi produktami ubocznymi stosowania dwutlenku chloru są kwasy karboksylowe (od C_4 do C_{16}) oraz pochodne kwasów maleinowych. Wykrywa się także cykliczne ketony (pochodne cyklohexanonu i cykloheksanonu). W wodach bogatych w bromki wykryto także związki bromoorganiczne, choć nie wykrywa się bromianów. Z własnych prac [65,66] wynika, że typowymi organicznymi produktami ubocznymi stosowania dwutlenku chloru są aldehydy

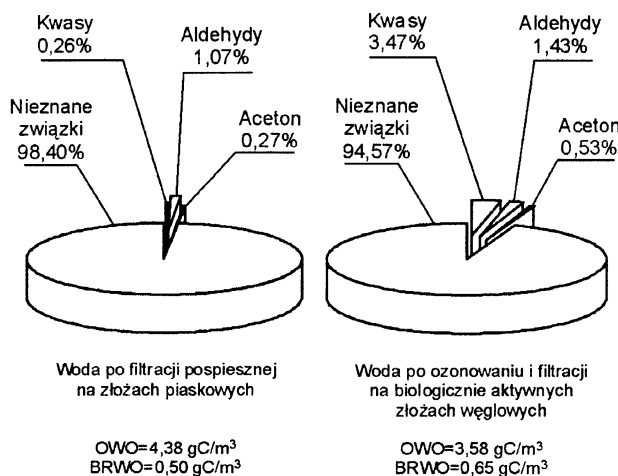
i kwasy karboksylowe, a więc produkty bardzo podobne do ubocznych produktów ozonowania. Podobnie w pracy [67] wykazano, że aldehydy są też jednym z istotnych produktów ubocznych działania dwutlenku chloru. Reakcje pomiędzy dwutlenkiem chloru z substancjami organicznymi przebiegają jednak znacznie wolniej, niż to się obserwuje w wypadku ozonu. Efektem tych reakcji jest wzrost biodegradowalności rozpuszczonych w wodzie substancji organicznych. Ponieważ dwutlenek chloru stosuje się głównie do dezynfekcji końcowej, więc reakcje te przebiegają przede wszystkim w sieci wodociągowej, gdzie kosztem pozostałego środka dezynfekcyjnego tworzą się biodegradowalne substancje organiczne. Reakcje te mogą mieć istotne znaczenie dla jakości wody w rozległych sieciach o znacznych długościach i/lub w wodach o stosunkowo wysokich zawartościach OWO, ponieważ mogą one stymulować wtórny rozwój bakterii. Dlatego też praktycy wolą stosować do dezynfekcji łącznie dwutlenek chloru i chlor.

W jednej z własnych prac [68] wykazano, że inaczej z dwutlenkiem chloru reagują substancje organiczne, które wcześniej poddano reakcji z ozonem, a inaczej te same substancje, których wcześniej nie utleniono ozonem. Rysunek 4 obrazuje powstawanie aldehydów i kwasów karboksylowych w wodzie po reakcji z dwutlenkiem chloru, po uprzedniej filtracji pospiesznej przez złoża piaskowe oraz po ozonowaniu i filtracji przez biologicznie aktywne złoża węglowe. Jak wynika z tego rysunku, substancje organiczne, poddane uprzednio ozonowaniu, tworzą znacznie większe ilości kwasów karboksylowych pod wpływem dwutlenku chloru, niż nie ozonowane przed reakcją z nim [68]. Ta obserwacja może mieć istotne znaczenie do oceny biologicznej stabilności wody w sieci, bowiem kwasy karboksylowe wchodzą w skład łatwo przyswajalnego węgla organicznego.



Rys. 4. Zdolność substancji organicznych do tworzenia kwasów karboksylowych pod wpływem dwutlenku chloru dla czasu kontaktu 24 godz. (1 – suma kwasów mrówkowego i szczawiowego, 2 – suma aldehydów i acetonu) [68]

Zarówno ozonowanie, jak i utlenianie dwutlenkiem chloru, prowadzi do wzrostu stopnia biodegradowalności substancji organicznych. Wzrost ilości biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) w wodzie po ozonowaniu jest znacznie wyższy, niż po utlenianiu dwutlenkiem chloru. Jednakże reakcje substancji organicznych z dwutlenkiem chloru trwają tak długo, jak długo jest on obecny w wodzie. Poza tym reakcje te zachodzą głównie w tych sieciach wodociągowych, gdzie dezynfekcję końcową prowadzi się dwutlenkiem chloru. Wody ozonowane (z których usunięto powstałe kwasy karboksylowe na węglu aktywnym) inaczej reagują z dwutlenkiem chloru, niż wody wcześniej nie ozonowane, mając wyraźnie większą zdolność do tworzenia kwasów karboksylowych. Skład powstającego BRWO jest jeszcze mniej poznany, niż skład PWO po ozonowaniu. Na rysunku 5 pokazano skład BRWO po 24 godz. kontaktu wody z dwutlenkiem chloru.



Rys. 5. Skład biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego po kontakcie z dwutlenkiem chloru ($1,2 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, 24 godz.)

Jak widać z tego schematu, dotychczasowa wiedza dotycząca ubocznych produktów dezynfekcji jeszcze wciąż jest bardzo ograniczona. Można założyć, że niezidentyfikowane, łatwo biodegradowalne związki organiczne, powstające na skutek utleniania substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie przez dwutlenek chloru będą miały podobną strukturę do biodegradowalnych produktów ozonowania.

Wpływ ubocznych produktów dezynfekcji na zmiany technologii oczyszczania wody

Wiedza dotycząca powstawania ubocznych produktów dezynfekcji uległa w ciągu ostatnich 30 lat znacznemu poszerzeniu i istotnie wpłynęła na technologię uzdatniania wody. Dzisiaj wiadomo, że nie tylko chlor, ale także inne środki utleniające, takie jak ozon i dwutlenek chloru, powodują powstawanie produktów ubocznych. W dzisiejszych technologiach oczyszczania wody dużą wagę przykładają się do usuwania substancji organicznych i rezygnuje się z chloru, jako wstępnego utleniacza. Świadomość powstawania łatwo biodegradowalnych produktów ozonowania zmieniła również sposób wykorzystania ozonu. Współcześnie wiedza ta jest ciągle poszerzana, przez co lepiej rozumie się procesy zachodzące pod wpływem silnych utleniaczy w wodzie. Nawet w stosunku do chlorofornu, pierwszego ubocznego produktu chlorowania, wiedza ta zmienia się, prowadząc najprawdopodobniej do rewizji przyjętych wartości dopuszczalnych. Można

wyróżnić następujące główne kierunki działań prowadzących do ograniczenia ilości powstających w wodzie ubocznych produktów dezynfekcji:

A – zmiana warunków prowadzenia procesów uzdatniania wody,

B – zastosowanie alternatywnych środków dezynfekcyjnych,

C – zastosowanie fizycznych środków dezynfekcyjnych (promienie UV),

D – usuwanie ubocznych produktów przed dystrybucją wody.

Ad A. Do kontroli ilości powstających w wodzie ubocznych produktów dezynfekcji można wykorzystać dwie metody:

– usuwanie substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie,

– zmiana warunków prowadzenia procesów technologicznych.

Jedną z możliwości ograniczenia ilości powstających produktów ubocznych dezynfekcji jest usuwanie ich prekursorów, czyli substancji organicznych. Usuwanie substancji organicznych prowadzi się w technologii oczyszczania wody za pomocą koagulacji albo poprzez adsorpcję na węglu aktywnym. Wymóg ograniczenia ilości ubocznych produktów dezynfekcji doprowadził w Stanach Zjednoczonych do sformalizowania wymogu usuwania substancji organicznych z wody surowej. Zgodnie z odpowiednimi uregulowaniami prawnymi (Disinfectant/Disinfection Byproducts Rule) istnieje konieczność usuwania z wody określonej części substancji organicznych, przy czym zakres wymaganego ich usunięcia zależy od zawartości OWO w wodzie surowej oraz od jej zasadowości (tab. 3).

Tabela 3. Wymagany stopień usunięcia substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie w zależności od zawartości OWO i zasadowości ujmowanej wody (wg regulacji prawnych w Stanach Zjednoczonych)

OWO, gC/m ³	Zasadowość ogólna, gCaCO ₃ /m ³		
	0-60	60-120	>120
2-4	35%	25%	15%
4-8	45%	35%	25%
>8	50%	40%	30%

Inną możliwością dającą zmianę warunków prowadzenia procesów technologicznych oczyszczania wody. Ten sposób ograniczenia ilości ubocznych produktów dezynfekcji jest najczęściej wykorzystywany i polega na zminimalizowaniu zjawiska ich powstawania, np. poprzez rezygnację lub zastąpienie chlorowania wstępnego innymi utleniaczami, a także stosowanie koagulacji lub innych metod w celu usunięcia możliwie istotnej części substancji organicznych naturalnie obecnych w ujmowanej wodzie (usuwanie prekursorów). W tej grupie procesów mieści się też korekta pH wody (obniżenie pH powoduje spadek tworzenia THM, lecz kosztem wzrostu stężenia kwasów haloocetowych). W kontekście powstawania bromianów, jako ubocznych produktów ozonowania, szczególną wagę przykłada się do parametrów procesu ozonowania. Wiadomo, iż wielokrotne ozonowanie wody małymi dawkami jest znacznie bezpieczniejsze, niż zastosowanie pojedynczej, dużej dawki. Obniżenie pH wody podczas ozonowania również prowadzi do ograniczenia powstawania bromianów, podobnie jak ozonowanie w obecności jonów amonowych.

Ad B. Jest bardzo wiele przykładów dowodzących znacznego obniżenia ilości tworzących THM oraz kwasów haloocetowych po zastąpieniu chloru chloraminą. Podobnie zastąpienie chloru dwutlenkiem chloru powinno całkowicie usunąć problem tworzenia trihalometanów oraz innych haloocetowych ubocznych produktów dezynfekcji. Inną, szeroko opisywaną w literaturze, metodą ograniczenia ilości powstających chlorowanych produktów ubocznych jest wykorzystanie wstępnego lub pośredniego utleniania ozonem lub dwutlenkiem chloru. Znacząco mniejsze ilości THM powstają w trakcie chlorowania dezynfekcyjnego, jeśli uprzednio woda poddana została procesowi ozonowania [60,69].

Ad C. Zastosowanie promieni UV do dezynfekcji rzeczywiście nie powoduje powstawania produktów ubocznych, lecz ma jak dotąd ograniczony zasięg – bakterie wykazują maksimum absorpcji promieni UV w zakresie 260-265 nm, podczas gdy jaja robaków i wirusy są bardziej czułe na krótsze promieniowanie około 220 nm [61]. Dezynfekcja promieniami ultrafioletowymi nie pozostawia środka dezynfekcyjnego w wodzie, a więc musi być przeprowadzona bardzo skutecznie na początku sieci dystrybucyjnej. Chociaż zaprojektowano i zrealizowano już wiele zakładów wodociągowych z dezynfekcją promieniami UV (w literaturze znaleźć można dokładne opisy lamp, wymagań, jakie te lampy muszą spełniać), to jednak brak jest opisu wskaźników jakościowych wody, jakie powinna spełniać, aby można było stosować ten rodzaj dezynfekcji [61]. Wiadomo, że woda musi charakteryzować się minimalną mętnością, nie powinna wykazywać znacznej absorpcji światła stosowanego do dezynfekcji, a natężenie promieniowania UV powinno uwzględniać wartość absorbancji [70]. Brak natomiast sformalizowanych wymogów dotyczących stabilności biologicznej wody poddawanej dezynfekcji promieniami UV. W literaturze znaleźć można jednak dowody, że bakterie zdolne są do regeneracji i rozprzestrzeniania w sieciach dystrybucyjnych stosujących promienie UV do dezynfekcji wody [71].

Inną możliwością uniknięcia ubocznych produktów dezynfekcji jest podawanie wody do sieci bez dezynfekcji. Takie rozwiązania są możliwe pod pewnymi warunkami, np. w Berlinie, gdzie ujmuje się wody infiltracyjne, przestrzega się bardzo ściśle reguły 50-dobowego czasu infiltracji, co pozwala na otrzymanie wody stabilnej biologicznie, nie wymagającej dezynfekcji.

Ad D. Ponieważ chlor stosowano jako czynnik technologiczny – czyli w celu utleniania substancji nieorganicznych (Fe(II) i Mn(II), szczególnie skompleksowanych z substancjami humusowymi), bądź związków organicznych (np. powodujących zapach wody), to podejmowano też próby usuwania ubocznych produktów dezynfekcji, takich jak trihalometany. W tym celu próbowano wykorzystać procesy napowietrzania i adsorpcji na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym. Napowietrzanie może z powodzeniem usunąć chloroform z wody, natomiast ze znacznie mniejszą efektywnością będzie usuwało inne trihalometany. Jest jednak całkowicie nieużyteczne w usuwaniu kwasów haloocetowych. Adsorpcja z kolei bardziej efektywnie usuwać będzie trihalometany zawierające brom, a mniej efektywnie powstały chloroform. Z punktu widzenia ochrony środowiska usuwanie powstałych trihalometanów i innych produktów ubocznych jest wyłącznie przeniesieniem tych substancji z jednego medium do innego, dlatego lepiej jest usuwać prekursory ubocznych produktów dezynfekcji przed wprowadzeniem chloru do wody [60].

Uboczne produkty ozonowania usuwa się zwykle w procesach filtracji przez biologicznie aktywne filtry węglowe. Woda po procesie ozonowania zawiera biodegradowalne substancje organiczne, co czyni ją biologicznie niestabilną. Filtracja przez biologicznie aktywne złoża węglowe to przykład wykorzystania tworzenia się produktów ubocznych do częściowej eliminacji węgla organicznego z wody. Proces taki w wyraźny sposób ogranicza późniejsze powstawanie np. THM podczas końcowej dezynfekcji wody [60,69].

Głównymi produktami ubocznymi stosowania dwutlenku chloru są chloryny i chlorany. Ponieważ dwutlenek chloru wykorzystuje się jako utleniacz wstępny, przeprowadzono wiele prac nad metodami usuwania chlorynów z wody. Główne techniki prowadzące do tego celu to redukcja chlorynów do chlorków poprzez wykorzystanie związków siarki(IV), takich jak dwutlenek siarki lub siarczyny [72–74], jak również redukcja związkami Fe(II) [75–77] lub adsorpcja (właściwie redukcja [80]) na węglach aktywnych [78–80]. W odróżnieniu od chlorynów brak jest jakichkolwiek metod usuwających chloryny z wody [81].

Do kontroli ubocznych produktów utleniania może służyć modelowanie powstawania tych produktów w trakcie procesu dezynfekcji, jak i ich zachowania w trakcie dystrybucji wody. Wprowadzenie modelowania służyło identyfikacji wagi poszczególnych parametrów operacyjnych i jakościowych wody w powstawaniu niepożądanych produktów ubocznych. Pozwalało także na zbadanie kinetyki tworzenia się tych produktów. Najistotniejsza jednak jest ich rola prognostyczna – pozwalająca na ocenę zawartości poszczególnych produktów w dowolnym miejscu sieci, czy też po dowolnym czasie od wprowadzenia środka dezynfekcyjnego do wody. Analiza ubocznych produktów wymaga bowiem stosunkowo skomplikowanych narzędzi i w zasadzie musi być przeprowadzana w laboratorium, co wymaga czasu i nakładów finansowych. Opracowano wiele modeli bazujących zarówno na danych laboratoryjnych, jak i danych z sieci dystrybucji wody. Przeglądowa praca [82] wymienia 25 modeli tworzenia chlororganicznych produktów ubocznych dezynfekcji wody, opracowanych w ubiegłym 20-leciu. Modele te biorą pod uwagę takie zmienne, jak rozpuszczony lub całkowity węgiel organiczny, absorbancja w UV_{254 nm}, dawka chloru, pH, zawartość bromków i azotu amonowego, temperatura wody i czas reakcji. Dla mikrobiologicznego bezpieczeństwa wody w sieci dystrybucyjnej istotna jest kinetyka zaniku środka dezynfekcyjnego. Można ją również modelować, a dorobek literaturowy w tej dziedzinie zawiera praca [83].

Podsumowanie

Pomimo 30-letnich badań nad ubocznymi produktami dezynfekcji wiedza na ich temat wciąż ulega modyfikacjom wskutek nowych rezultatów badań pojawiających się w literaturze. Zgodnie z tą wiedzą modyfikowane są także przepisy prawne, które wyznaczają standardy jakości wody wodociągowej. Zagrożenie ubocznymi produktami dezynfekcji ma jednak drugorzędne znaczenie, w porównaniu z niebezpieczeństwami wynikającymi z niewłaściwej dezynfekcji wody. Bezpieczeństwo mikrobiologiczne wody musi mieć priorytet nad innymi czynnikami ryzyka. Istnienie ubocznych produktów dezynfekcji wpłynęło jednak na technologię oczyszczania wody i pozwoliło ograniczyć niepotrzebne ryzyko związane z obecnością tych produktów w wodzie wodociągowej.

Dzięki tym badaniom:

- poznano klasy związków tworzących się pod wpływem chlorowania wody,
- w dużej mierze zidentyfikowano lotne, niepolarne i średniopolarne uboczne produkty dezynfekcji wody chlorem,
- wprowadzono regulacje prawne ograniczające zawartość ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie przeznaczonej do spożycia,
- nastąpiły zmiany w technologii oczyszczania wody, uwzględniające powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji,
- opracowano i wdrożono wiele technologii nastawionych na usuwanie substancji organicznych naturalnie występujących w ujmowanej wodzie,
- zwiększyło się zainteresowanie budową i rolą substancji humusowych występujących w wodach naturalnych,
- poznano niskocząsteczkowe produkty uboczne ozonowania wody,
- doceniono rolę procesów biodegradacyjnych w usuwaniu tych produktów,
- zgromadzono nową wiedzę dotyczącą roli bromków w oczyszczanych wodach,
- opracowano procesy minimalizujące powstawanie bromianów w trakcie ozonowania wody,
- poznano procesy zachodzące podczas stosowania dwutlenku chloru do dezynfekcji wody,
- opracowano wiele procesów usuwania chlorynów z wody.

Nierozwiązane natomiast pozostają następujące problemy:

- substancje organiczne naturalnie występujące w wodzie, stanowiące źródło ubocznych produktów dezynfekcji, nadal są dalekie od pełnego poznania,
- nieznanne są wysokocząsteczkowe produkty chlorowania wody,
- większość przyswajalnego węgla organicznego, powstającego po ozonowaniu (ale też po stosowaniu dwutlenku chloru), nie została zidentyfikowana pod względem chemicznym.

LITERATURA

1. J. J. ROOK: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.*, 1974, 23, p. 234.
2. T. A. BELLAR, J. J. LICHTENBERG, R. C. KRONER: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *Journal AWWA*, 1974, 66, p. 703.
3. Guidelines For Drinking-Water Quality. Third Edition, Vol. 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva 2004.
4. S. REGLI, P. BERGER, B. MACLER, C. HAAS: Proposed decision tree for management of risk in drinking water: consideration for health and socioeconomic factors. In: *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risk* [Ed. G. F. CRAM], ILSI Press, Washington DC 1993.
5. Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control [Eds. R. A. MINEAR, G. L. AMY]. CRC Press Inc., Boca Raton 1996.
6. Y. F. XIE: Disinfection Byproducts in Drinking Water. Formation, Analysis and Control. Lewis Publ., Boca Raton 2004.
7. Uboczne produkty dezynfekcji wody [Red. J. DOJLIDO]. Wyd. PZITS, Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania, Warszawa 2002.

8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 203, poz. 1718.
9. S. D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Anal. Chem.*, 2003, 22(10), p. 666.
10. Guidelines for Drinking-Water Quality. Third Edition, Vol. 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva 1993.
11. H.-W. KUO, T.-F. CHIANG, L.-I. LO, J.-S. LAI, C.-C. CHAN, J.-D. WANG: Estimates of cancer risk from chloroform exposure during showering in Taiwan. *Sci. Total Env.*, 1998, 218, 1.
12. T. E. ARBUCKLE, S. E. HRUDEY, S. W. KRASNER, J. R. NUCKOLS, S. D. RICHARDSON, P. SINGER, P. MENDOLA, L. DODDS, C. WEISEL, D. L. ASHLEY, K. L. FROESE, R. A. PEGRAM, I. R. SCHULTZ, J. REIF, A. M. BACHAND, F. M. BENOIT, M. LYNBERG, C. POOLE, K. WALLER: Assessing exposure in epidemiologic studies to disinfection by-products in drinking water. Report from an International Workshop. *Env. Health Perspect.*, 2002, 110 (Supl. 1), 53.
13. X. XU, T. M. MARIANO, J. D. LASKIN, C. P. WEISEL: Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and halo ketones. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2002, 184(1), p. 19.
14. X. XU, C. P. WEISEL: Human respiratory uptake of chloroform and halo ketones during showering. *Journal Exposure Anal. Env. Epidemiol.*, 2005, 15, pp. 6–16.
15. A. M. MILES, P. C. SINGER, D. L. ASHLEY, M. C. LYNBERG, P. MENDOLA, P. H. LANGLOIS, J. R. NUCKOLS: Comparison of trihalomethanes in tap water and blood. *Env. Sci. Technol.*, 2002, 36, p. 1692.
16. H. GUO, S. C. LEE, L. Y. CHAN, W. M. LI: Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. *Env. Res.*, 2004, 94(1), p. 57.
17. B. LEVESQUE, P. AYOTTE, R. TARDIF, L. FERRON, S. GINGRAS, E. SCHLOUCH, G. GINGRAS, P. LEVALLOIS, E. DEWAILLY: Cancer risk associated with household exposure to chloroform. *Journal Tox. Env. Health, Part A*, 2002, 65(7), p. 489.
18. L. C. BACKER, D. L. ASHLEY, M. A. BONIN, F. L. CARDINALI, S. M. KIESZAK, J. V. WOOTEN: Household exposures to drinking water disinfection by-products: Whole blood trihalomethane levels. *Journal Exp. Anal. Env. Epidemiology*, 2000, 10(4), p. 321.
19. S. W. KRASNER, J. M. WRIGHT: The effect of boiling water on disinfection by-product exposure. *Water Res.*, 2005, 39, p. 855.
20. X. ZHANG, R. A. MINEAR: Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Water Res.* 2002, 36, p. 3665.
21. J. M. WRIGHT, J. SCHWARTZ, T. VARTIAINEN, J. MÄKI-PAAKKANEN, L. ALTSHUL, J. J. HARRINGTON, D. W. DOCKERY: 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and mutagenic activity in Massachusetts drinking water. *Env. Health Perspect.*, 2002, 110(2), p. 157.
22. A. SMEDS, T. VARTIAINEN, J. MÄKI-PAAKKANEN, L. KRONBERG: Concentrations of Ames mutagenic chlorohydroxyfuranones and related compounds in drinking waters. *Env. Sci. Technol.*, 1997, 31(4), p. 1033.
23. T. MYLLYKANGAS, T. K. NISSINEN, J. MÄKI-PAAKKANEN, A. HIRVONEN, T. VARTIAINEN: Bromide affecting drinking water mutagenicity. *Chemosphere*, 2003, 53, p. 745.
24. H. KOMULAINEN, V.-M. KOSMA, S.-L. VAITTINEN, T. VARTIAINEN, E. KALISTE-KORHONEN, S. LOTJONEN, R. K. TUOMINEN, J. TUOMISTO: Carcinogenicity of the drinking water mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in the rat. *Journal Nat. Cancer Inst.*, 1997, 89, pp. 848–856.
25. H. S. WEINBERG, S. W. KRASNER, S. D. RICHARDSON, A. D. THRUSTON Jr.: The Occurrence of Disinfection By-Products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of Nationwide DBP Occurrence Study. EPA/600/R02/068, US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens 2002.
26. A. I. EGOROV, A. A. TERESCHENKO, L. M. ALTSHU, T. VARTIAINEN, D. SAMSONOV, B. LABRECQUE, J. MAKI-PAAKKANEN, M. L. DRIZHD, T. E. FORD: Exposures to drinking water chlorination by-products in a Russian city. *International J. Hyg. Env. Health*, 2003, 206(6), p. 539.
27. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI, L. KRONBERG, H. JELEŃ: New derivatization method for the determination of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in water. *Journal Chromatogr. A*, 1997, 790, p. 242.
28. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI, H. JELEŃ, L. KRONBERG: Propanols as derivatization reagents for determination of MX. *Chemia Anal. (Warsaw)*, 1998, 43, p. 687.
29. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI, H. JELEŃ, L. KRONBERG: Determination of hydroxyfuranones in water by derivatization with 2-propanol. *Chemia Anal. (Warsaw)*, 2000, 45, p. 215.
30. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI, H. JELEŃ, E. WĄSOWICZ: Derivatization of the mutagen MX (3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone) with butyl alcohols prior to GC-MS analysis. *Water Research*, 2001, 35(8), pp. 1891–1896.
31. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI, H. JELEŃ: Application of sec-butanol to the derivatization of hydroxyfuranones. *Journal AOAC International*, 2001, 84(6), pp. 1802–1808.
32. P. RANTAKOKKO, M. YRITYS, T. VARTIAINEN: Matrix effects in the gas chromatographic–mass spectrometric determination of brominated analogues of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone. *Journal Chromatogr. A*, 2004, 1028, p. 179.
33. S. D. RICHARDSON: Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.*, 2003, 75, p. 2831.
34. W. A. MITCH, J. O. SHARP, R. R. TRUSSELL, R. L. VALENTINE, L. ALVAREZ-COHEN, D. L. SEDLAK: N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Env. Eng. Sci.*, 2003, 20(5), p. 389.
35. J. CHOI, R. L. VALENTINE: Formation of n-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product. *Water Res.*, 2002, 36, p. 817.
36. W. A. MITCH, D. L. SEDLAK: Formation of n-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Env. Sci. Technol.*, 2002, 36, p. 588.
37. W. A. MITCH, A. C. GERECKE, D. L. SEDLAK: A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Res.*, 2003, 37, p. 3733–3741.
38. A. C. GERECKE, D. L. SEDLAK: Precursors of n-nitrosodimethylamine in natural waters. *Env. Sci. Technol.*, 2003, 37, p. 1331.
39. <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/NDMAindex.htm>
40. A. RAKSIT, S. JOHRI: Determination of n-nitrosodimethylamine in environmental aqueous samples by isotope-dilution GC/MS-SIM. *Journal AOAC Int.*, 2001, 84(5), p. 1413.
41. L. CARDENES, J. H. AYALA, V. GONZALEZ, A. M. AFONSO: Determination of n-nitrosamines by HPTLC with fluorescence detection – Use of non-ionic surfactants as enhancing agents. *Journal Planar Chromatogr. – Mod TLC*, 2002, 15(5), p. 349.

42. P. ANDRZEJEWSKI, M. CZERWIŃSKA, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: Potencjał tworzenia i analityka nitrozoamin – nowych ubocznych produktów chlorowania. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, PZITS, tom II, ss. 95–106, Poznań 2004.*
43. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination, 2005, 176, pp. 37–45.*
44. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: Brominated oxidation by-products in drinking water treatment. *Journal Water SRT – Aqua, 1997, 46, p. 304.*
45. U. VON GUNTEN: Ozonation of drinking water – Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide and chlorine. *Water Research, 2003 37, p. 1469.*
46. S. D. RICHARDSON, A. D. THURSTON JR., T. V. CAUGHRAN, P. H. CHEN, T. W. COLLETTE, K. M. SCHENK, B. W. LYKINS JR., CH. RAV-ACHA, V. GLEZER: Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine. *Water, Air Soil Pollut., 2000, 123, p. 95.*
47. S. D. RICHARDSON, A. D. THURSTON JR., CH. RAV-ACHA, L. GROISMAN, I. POPILEVSKI, O. JURAEV, V. GLEZER, A. B. MCKAGUE, M. J. PLEWA, E. D. WAGNER: Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection by-products produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Env. Sci. Technol., 2003, 37, p. 3782.*
48. A. A. KAMPIOTI, E. G. STEPHANOPOULOS: The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection byproducts (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. *Water Res., 2002, 36, p. 2596.*
49. J. NAWROCKI: Struktura i właściwości związku mutagennego MX, zidentyfikowanego w wodzie pitnej. *Ochrona Środowiska, 1992, nr 2/3, s. 11.*
50. M. J. PLEWA, E. D. WAGNER, S. D. RICHARDSON, A. D. THURSTON JR., Y.-T. WOO, A. B. MCKAGUE: Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts. *Env. Sci. Technol., 2004, 38 (18), p. 4713.*
51. J. SCHUMACHER, Y. Z. PI, M. JEKEL: Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge. *Water Sci. Technol., 2004, 49(4), p. 305.*
52. S. SCHITTKO, A. PUTSCHEW, M. JEKEL: Bank filtration: A suitable process for the removal of iodinated x-ray contrast media? *Water Sci. Technol., 2004, 50(5), p. 261.*
53. S. ANDERSEN, B. S. B. PETERSEN, P. LAURBERG: Iodine in drinking water in Denmark is bound in humic substances. *Europ. Journal Endocrinol., 2002, 147(5), p. 663.*
54. M. SOYLAK, U. DIVRIKLI, L. ELCI, M. DOGAN: Iodine levels of drinking water samples collected from Kayseri-Turkey. *Fres. Env. Bull., 2001, 10(6), p. 595.*
55. B. CANCHO, F. VENTURA, M. GALCERAN, A. DIAZ, S. RICCART: Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes. *Water Res., 2000, 34(13), p. 3380.*
56. S. W. KRASNER, M. J. SCLIMENTI, E. G. MEANS: Quality degradation: Implications for DBP formation. *Journal AWWA, 1994, 86(4), p. 34.*
57. Y. BICHSEL, U. VON GUNTEN: Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Env. Sci. Technol., 2000, 34, p. 2784.*
58. H. WEINBERG: Disinfection byproducts in drinking water: The analytical challenge. *Anal. Chem., 1999, 71, p. 801A.*
59. E. T. URBANSKY, M. L. MAGNUSON: Analyzing drinking water for disinfection byproducts. *Anal. Chem., 2002, 74(9), p. 260A.*
60. Uzdatanianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne [Red. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR]. Wydawnictwo Naukowe PWN, Poznań 2000.
61. W. J. MASSCHELEIN: Unit processes in drinking water treatment. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
62. C. COLLIVIGNARELLI, S. SORLINI: Trihalomethane, chlorite and bromate formation in drinking water oxidation of Italian surface waters. *Journal Water Supply, Res. & Technol. – AQUA, 2004, 53(3), p. 159.*
63. C. RAV-ACHA: The reactions of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects. *Water Res., 1984, 18, p. 1329.*
64. S. D. RICHARDSON, A. D. THURSTON JR., T. W. COLLETTE, K. S. PATTERSON, B. W. LYKINS JR., G. MAJETICH, Y. ZHANG: Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water. *Env. Sci. Technol., 1994, 28, p. 592.*
65. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Res., 2003, 37(5), p. 1161.*
66. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study. *Water Res., 2004, 38, p. 1044.*
67. I. IVANCEV-TUMBAS, B. DALMACIJA: Effects of coagulation processes on aldehyde formation in groundwater treated with common oxidative agents. *Water Res., 2001, 35(16), p. 3950.*
68. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, P. ANDRZEJEWSKI, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru i chlorem a stabilność biologiczna wody wodociągowej. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, PZITS, tom I, ss. 755-765, Poznań 2004.*
69. B. LANGLAIS, D. A. RECKHOW, D. R. BRINK: *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering.* Lewis Publishers, Chelsea 1991.
70. P. ŻAK: Dezynfekcja wody promieniami UV, rozwiązania dla małych i dużych wodociągów. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, PZITS, tom I, s. 915, Poznań 2004.*
71. T. SCHWARTZ, S. HOFFMANN, U. OBST: Formation of natural biofilms during chlorine dioxide and UV disinfection in a public drinking water distribution system. *Journal Appl. Microbiol., 2003, 95, p. 591.*
72. M. H. GRIESE, J. K. KACZUR, G. GORDON: Combining methods for the reduction of oxychlorine residuals in drinking water. *Journal AWWA, 1992, 84(11), p. 69.*
73. M. H. GRIESE, K. HAUSER, M. BERKEMEIER, G. GORDON: Using reducing agents to eliminate chlorine dioxide and chlorite ion residuals in drinking water. *Journal AWWA, 1991, 83(5), p. 56.*
74. G. GORDON, B. SLOOTMAEKERS, S. TACHIYASHIKI, D. W. WOOD III: Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. *Journal AWWA, 1990, 82(4), p. 160.*
75. A. TARQUIN, G. HANSEL, D. RITTMAN: Reduction of chlorite concentrations in potable water with ferrous chloride. *Water Eng. Mgmt., 1995, 142(2), p. 35.*
76. A. IATROU, W. R. KNOCKE: Removing chlorite by the addition of ferrous ion. *Journal AWWA, 1992, 84(11), p. 63.*
77. A. KATZ, N. NARKIS: Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts. *Water Res., 2001, 35, p. 101.*

78. C. STEINBERGS: Removal of by-products of chlorine and chlorine dioxide at a hemodialysis center. *Journal AWWA*, 1986, 78(6), p. 94.
79. N. K. VEL LEITNER, J. DE LAAT, M. DORÈ, H. SUTY: The use of ClO_2 in drinking water treatment: Formation and control of inorganic by-products (ClO_2^- , ClO_3^-). In: *Disinfection By-products in Water Treatment. The Chemistry of their Formation and Control*. [Ed. R. A. MINEAR, G. L. AMY]. Lewis Publ., Boca Raton 1996, pp. 393–407.
80. S. SORLINI, C. COLLIVIGNARELLI: Chlorite removal with granular activated carbon. *Desalination*, 2005 (accepted for publication).
81. H. BARIBEAU, M. PRÉVOST, R. DESJARDINS, P. LAFRANCE, D. J. GATES: Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems. *Journal AWWA*, 2002, 94(7), p. 96.
82. R. SADIQ, M. J. RODRIGUEZ: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. *Sci. Total Env.*, 2004, 321, p. 21.
83. J. SOHN, G. AMY, J. CHO, Y. LEE, Y. YOON: Disinfectant decay and disinfection by-product formation model development: chlorination and ozonation by-products. *Wat. Res.*, 2004, 38, p. 2461.
84. S. D. RICHARDSON: Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.*, 2004, 76(12), p. 3337.

Nawrocki, J. By-Products of Water Disinfection: Summary of 30 Years' Experience. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 3–12.

Abstract: The paper contains detailed account of water technologists' 30-year experience in their research on the occurrence of disinfection by-products. Over 30-year period, knowledge about the formation of the disinfection products has become far more comprehensive than it used to be. Thus, not only chlorine but also other oxidizers like ozone or chlorine dioxide were found to trigger the formation of by-products. These days, water technologists pay much attention to the removal of natural organic matter that occurs in the taken-in water and abandon the idea of using chlorine as a pre-oxidizing agent. So far, hundreds of chlorination by-products have been identified, but the number of reports on further identification of such products continues to increase (*e.g.*, iodoorganic compounds are being detected in coastal areas). More detailed

analyses have also made the water technologists change their views and opinions on some substances, *e.g.* on the strongly mutagenic hydroxyfuranon MX. In the past few years, water technologists have become aware of how beneficially the presence of the organic acids that are by-products of ozonation influences the biodegradation process. As for the by-products of chlorine dioxide disinfection, it has been reported how the formation of the by-products of the reaction of chlorine dioxide with the organic substances present in the water under disinfection contributes to the loss of water biostability. The results of analyses and relevant knowledge achieved in this way become a basis for legal regulations aimed at protecting us against the compounds that are believed to have health implications.

Keywords: Water disinfection, chlorine, ozone, chlorine dioxide, disinfection by-products, natural organic matter, organic acid, biostability.