

Agnieszka Włodyka-Bergier, Tomasz Bergier

Sezonowe zmiany zawartości lotnych halogenowych organicznych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa

Halogenowe organiczne produkty uboczne powstają podczas chlorowania wody i najczęściej dzieli się je na nie-lotne, do których zalicza się kwasy halogenooctowe i lotne, wśród których wymienia się trójhalometany (THM), halogenoacetonitryle (HAN), halogenoketony (HK), wodzian chlorału (CH) oraz halogenonitrometany, w tym chloropiryrynę (CP) [1, 2]. Człowiek może być narażony na działanie produktów ubocznych chlorowania wody nie tylko poprzez spożycie dezynfekowanej wody, ale także poprzez inhalację i kontakt przez skórę podczas powszechnych czynności domowych, takich jak kąpiel, mycie czy gotowanie [3]. Inhalacja i kontakt przez skórę podczas kąpieli stanowią 30÷50% ogólnego narażenia na choroby nowotworowe.

Na proces powstawania poszczególnych produktów ubocznych w systemach dystrybucji wody mają wpływ różne czynniki, m.in. ilość i rodzaj ich prekursorów, dawka chloru, zawartość bromków, czas kontaktu, pH i temperatura [4–6]. Większość z nich jest związana z jakością ujmowanej wody, która w poszczególnych porach roku może ulegać zmianom. Z tego względu ilość produktów ubocznych chlorowania w wodzie w końcówkach sieci wodociągowej może podlegać znacznym sezonowym wahaniom. Jak pokazały badania [7], w systemie dystrybucji wody w Stambule obserwowano szczególnie dużą zawartość THM latem, a małą wiosną i jesienią. Średnie ilości THM mierzone w miesiącach letnich były 1,5-krotnie większe niż wiosną. Badania przeprowadzone w 35 systemach dystrybucji wody w Korei Południowej wykazały największe ilości THM wiosną i latem [2], natomiast inne badania wykazały największe ilości THM wiosną i jesienią, natomiast najmniejsze latem [8]. Wyniki badań pokazały również, że średnia zawartość THM nie korespondowała z temperaturą [9], tak więc temperatura wody w sieci nie musi być czynnikiem, który najbardziej wpływa na tworzenie THM. Wielu autorów jako główny czynnik wpływający na formowanie THM wskazuje rodzaj prekursorów, które także mogą być związane ze zmianami pór roku [8, 9]. Badania zawartości związków z grupy THM w wodzie w Białymstoku wykazały zwiększoną ilość bromopochodnych THM, co wiązano ze splotami wiosennymi [10]. Liczba doniesień literaturowych dotyczących produktów ubocznych innych niż THM w systemach dystrybucji wody jest niewielka, a jeszcze mniej prac dotyczy sezonowych wahań ich ilości.

W pracy [11] podano, że największe ilości sumy HAN obserwowano zimą, jednak podobne wartości odnotowano także wiosną i latem (jesienią HAN nie były badane). W innych badaniach [2] najwyższe stężenia HAN i HK obserwowano jesienią i zimą. Z kolei w pracy [12] większą zawartość CH w wodzie zaobserwowano latem (analizy prowadzono tylko latem i zimą). Inne badania [2] pokazały, że ilości CH w systemach dystrybucji wody były największe latem i jesienią. W badaniach [11] największą zawartość CP obserwowano latem, następnie wiosną i zimą (jesienią nie prowadzono badań wody), więc można by było przypuszczać, że na zawartość CP ma wpływ temperatura.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono w krakowskim systemie dystrybucji wody, zaopatrywanym przez zakłady oczyszczania wody „Raba” i „Bielany”. W obu zakładach stosuje się chlorowanie wody, ale różnią się one zarówno jakością ujmowanej wody, jak i układem jej oczyszczania [13]. Do badań zawartości lotnych produktów ubocznych chlorowania wody wytypowano 5 punktów sieci dystrybucji „Bielany” i 6 punktów sieci „Raba”. Dobór punktów poboru próbek uwzględniał odległość od poszczególnych zakładów oczyszczania wody, przy czym wybrano punkty leżące jak najbliżej sieci magistralnej lub rurociągów o większych średnicach.

Próbki pobierano przez 12 miesięcy (od III 2011 r. do II 2012 r.). Z obszaru zasilanego przez zakład „Bielany” w każdym miesiącu pobrano pięć próbek wody do analiz, a z zakładu „Raba” sześć. Łącznie pobrano i przeanalizowano 132 próbki wody na obecność 12 produktów ubocznych (72 próbki z sieci „Raba” i 60 z sieci „Bielany”). W każdym miesiącu pobrano dodatkowo próbki bezpośrednio z obu zakładów oczyszczania wody (przed procesem dezynfekcji chlorem, ale po wszystkich procesach oczyszczania) w celu określenia jakości wody przed chlorowaniem. W próbkach tych oznaczono, zgodnie z metodą podaną w pracy [14], rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), rozpuszczony azot organiczny (RAO), absorpcję w nadfiolecie przy długości fali 254 nm, zawartość bromków (Br^-) oraz pH.

Próbki wody pobierano do butelek (250 cm^3) z ciemnego szkła z silikonową uszczelką pokrytą warstwą PTFE, po wcześniejszym kilkuminutowym odprowadzaniu wody do kanalizacji do momentu uzyskania stałej temperatury strumienia wody. Butelki były ostrożnie napełniane wodą do pełna w taki sposób, aby nie pozostawić pęcherzyków

Tabela 1. Jakość wody z zakładów oczyszczania „Raba” i „Bielany”
Table 1. Water quality from ‘Raba’ and ‘Bielany’ treatment plants

Zakład wodociągowy	Wskaźnik, jednostka	Wartość średnia			
		wiosna	lato	jesień	zima
„Raba”	RWO, gC/m ³	2,31	2,39	2,08	2,18
	SUVA, m ³ /gC·m	5,04	2,85	5,39	5,55
	RAO, gN/m ³	0,08	0,05	0,05	0,26
	bromki, gBr ⁻ /m ³	0,32	0,31	0,27	0,27
	pH	8,00	8,04	7,98	8,06
	temperatura, °C	11,42	17,53	16,72	13,25
„Bielany”	RWO, gC/m ³	5,05	2,81	2,44	2,91
	SUVA, m ³ /gC·m	6,07	8,11	9,84	8,04
	RAO, gN/m ³	0,15	0,06	0,09	0,40
	bromki, gBr ⁻ /m ³	0,60	0,68	0,65	0,50
	pH	7,54	7,55	7,58	7,64
	temperatura, °C	12,43	18,00	15,36	11,53

powietrza i nie wypłukać wcześniej odważonej substancji dechlorującej (kwas askorbinowy). Na miejscu mierząno temperaturę i pH wody. Pobrane próbki były następnie przewożone do Laboratorium Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH, gdzie od razu prowadzono ekstrakcję i analizę lotnych produktów ubocznych chlorowania. Szczegółowy opis zastosowanych metod analitycznych podano w pracy [13].

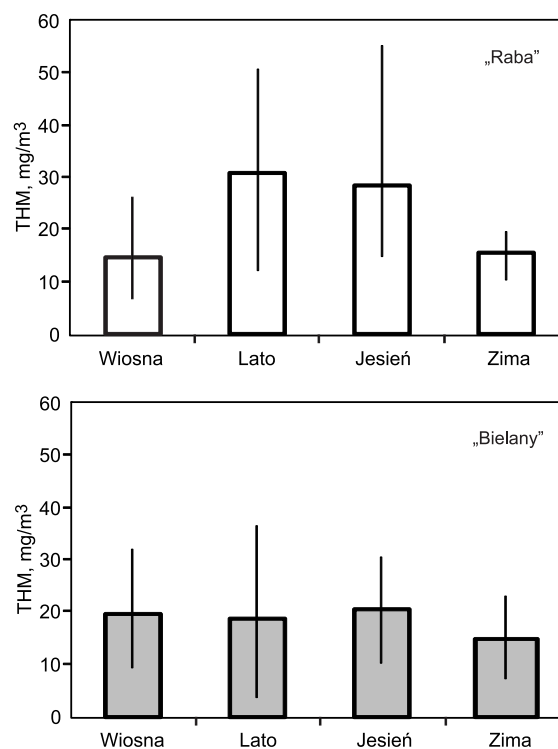
Dyskusja wyników badań

Jakość wody przed chlorowaniem

Na powstawanie produktów ubocznych w systemach dystrybucji wody ma wpływ wiele czynników, m.in. temperatura i jakość ujmowanej wody. W celu zobrazowania zmian jakości wody w ciągu roku, w tabeli 1 zebrano średnie wartości analizowanych wskaźników w poszczególnych porach roku. Woda z zakładu „Raba” charakteryzowała się ogólnie lepszą jakością niż z zakładu „Bielany”. Rozpatrując jednak zmiany wartości poszczególnych wskaźników w różnych porach roku z obydwu zakładów można zaobserwować zwiększenie zawartości RWO oraz absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA, $\lambda=254$ nm) ($[SUVA]=[UV]/[RWO]$) jesienią oraz wzrost zawartości RAO i pH wody zimą. Zawartość bromków była największa w wodzie z zakładu „Raba” na wiosnę, natomiast w wodzie z zakładu „Bielany” – latem.

Trójhalmetyany

Zawartość związków z grupy THM (suma trichlorometanu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu i tribromometanu) w poszczególnych porach roku przedstawiono na rysunku 1. W systemie dystrybucji wody „Raba” największą ilość THM obserwowano latem i jesienią. W sezonie letnim zawartość THM zmieniała się w zakresie 12,02÷50,79 mg/m³, przy czym średnia ilość wynosiła 30,68 mg/m³, a mediana – 31,28 mg/m³. Jesienią w tym systemie obserwowano ilości THM od 14,83 mg/m³ do 55,23 mg/m³, a średnia i mediana wynosiły odpowiednio 28,48 mg/m³ i 23,68 mg/m³. Średnia zawartość THM i mediana w pozostałych porach roku wynosiły odpowiednio



Rys. 1. Sezonowe zmiany zawartości trójhalmetyanów w wodzie wodociągowej Krakowa

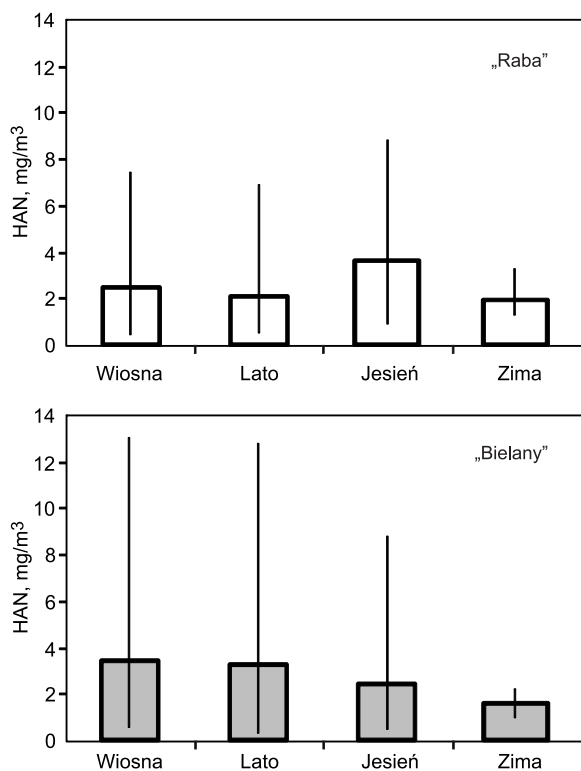
Fig. 1. Seasonal variations of trihalomethane content in Krakow city drinking water

14,52 mg/m³ i 16,05 mg/m³ wiosną oraz 15,36 mg/m³ i 15,45 mg/m³ zimą. W systemie dystrybucji wody „Bielany” największą zawartość THM zaobserwowano jesienią (wartość średnia 20,41 mg/m³, mediana 19,76 mg/m³) i wiosną (wartość średnia 19,72 mg/m³, mediana 19,08 mg/m³). Latem średnia i mediana były tylko nieznacznie mniejsze i wynosiły odpowiednio 18,76 mg/m³ i 17,19 mg/m³. Najmniejsze ilości THM obserwowano zimą – zawartość średnia wynosiła 14,93 mg/m³, a mediana 15,16 mg/m³. W przypadku wody pobranej z systemu „Bielany” zaobserwowano stosunkowo duży udział bromowych pochodnych THM, wynoszący od 17% latem do 32% jesienią i zimą.

W systemie dystrybucji „Raba” udział bromowych pochodnych był znacznie mniejszy i wynosił od 5% latem do 12% zimą. Doniesienia innych autorów na temat sezonowych zmian THM w systemach dystrybucji wody są niejednoznaczne.

Halogenoacetonitryle

Na rysunku 2 przedstawiono zawartość HAN (suma bromochloroacetonitrylu, dibromoacetonitrylu, dichloroacetonitrylu i trichloroacetonitrylu) w poszczególnych porach roku w wodzie z obu systemów dystrybucji. W wodzie pobranej z systemu „Raba” największą średnią zawartość HAN, wynoszącą $3,59 \text{ mg/m}^3$ (mediana $1,99 \text{ mg/m}^3$), obserwowano jesienią. Wiosną i latem stwierdzono dość zbliżone średnie ilości HAN ($2,42 \text{ mg/m}^3$ i $2,10 \text{ mg/m}^3$), natomiast zimą ilości HAN były najmniejsze – średnia zawartość wynosiła $1,89 \text{ mg/m}^3$, a mediana $1,72 \text{ mg/m}^3$. W wodzie pobranej z systemu dystrybucji „Bielany” największe ilości HAN obserwowano latem i wiosną. Zawartość średnia i mediana w okresie letnim wynosiły odpowiednio $3,26 \text{ mg/m}^3$ i $0,66 \text{ mg/m}^3$, natomiast wiosną $3,46 \text{ mg/m}^3$ i $1,30 \text{ mg/m}^3$. Jesienią średnia zawartość HAN wynosiła $2,43 \text{ mg/m}^3$, a mediana $1,03 \text{ mg/m}^3$. Zimą obserwowano najmniejsze ilości HAN – zawartość średnia i mediana wynosiły odpowiednio $1,57 \text{ mg/m}^3$ i $1,50 \text{ mg/m}^3$. Podobnie jak w przypadku THM, również zaobserwowano większy udział bromowych pochodnych HAN w wodzie pobranej z systemu dystrybucji „Bielany”, który wynosił od 25% zimą do 50% na wiosnę. W wodzie pobranej z systemu dystrybucji „Raba” udział ten był najmniejszy latem (16%), natomiast podobnie jak w przypadku systemu dystrybucji „Bielany” największy na wiosnę (37%). Podwyższony udział bromowych pochodnych może być związany ze spływami wiosennymi.

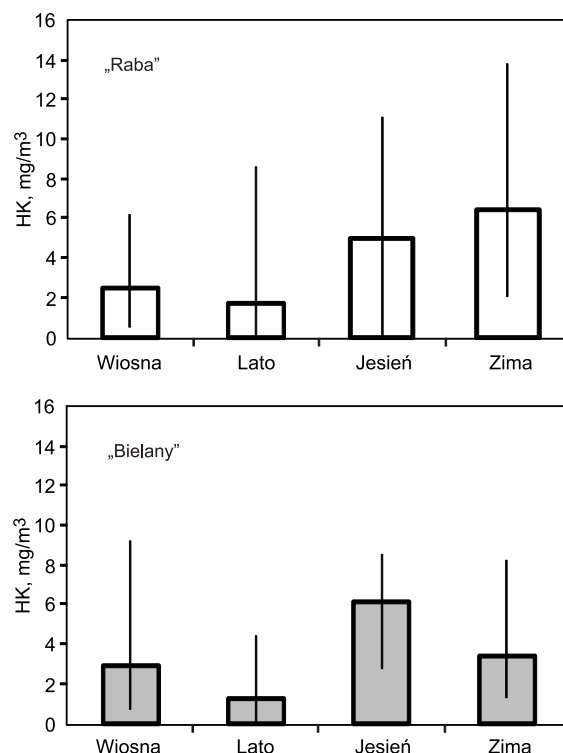


Rys. 2. Sezonowe zmiany zawartości halogenoacetonitryli w wodzie wodociągowej Krakowa

Fig. 2. Seasonal variations of haloacetonitrile content in Krakow city drinking water

Halogenoketony

Zawartość HK (suma 1,1-dichloro-2-propanonu i 1,1,1-trichloro-2-propanonu) w poszczególnych porach roku w wodzie z systemów dystrybucji „Raba” i „Bielany” przedstawiono na rysunku 3. Najwięcej HK w wodzie zaobserwowano jesienią i zimą, natomiast najmniej latem. Najwięcej HK w wodzie z systemu „Raba” występowało zimą (zawartość średnia $6,44 \text{ mg/m}^3$; mediana $5,40 \text{ mg/m}^3$), nieco mniej jesienią (średnia $4,98 \text{ mg/m}^3$, mediana $4,65 \text{ mg/m}^3$), a najmniej latem (średnia $1,73 \text{ mg/m}^3$, mediana $0,31 \text{ mg/m}^3$). W systemie dystrybucji „Bielany” najwięcej HK w wodzie obserwowano jesienią (zawartość średnia $6,16 \text{ mg/m}^3$, mediana $6,23 \text{ mg/m}^3$), natomiast najmniej latem (średnia $1,25 \text{ mg/m}^3$, mediana $1,11 \text{ mg/m}^3$). Zimą i wiosną średnie ilości HK w wodzie były zbliżone i wynosiły odpowiednio $3,43 \text{ mg/m}^3$ i $2,95 \text{ mg/m}^3$; natomiast ich mediany – $3,47 \text{ mg/m}^3$ i $1,28 \text{ mg/m}^3$.



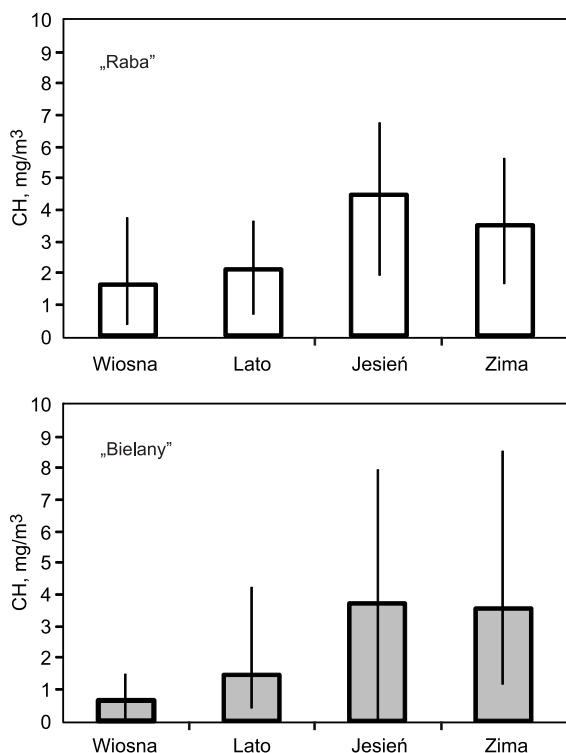
Rys. 3. Sezonowe zmiany zawartości halogenoketonów w wodzie wodociągowej Krakowa

Fig. 3. Seasonal variations of haloacetonitrile content in Krakow city drinking water

Wodzian chloralu

Na rysunku 4 przedstawiono zawartość CH w wodzie obu systemów dystrybucji w poszczególnych porach roku. Średnie ilości CH były największe w próbkach wody pobranych jesienią ($4,46 \text{ mg/m}^3$ – „Raba” i $3,72 \text{ mg/m}^3$ – „Bielany”), następnie zimą (odpowiednio $3,47 \text{ mg/m}^3$ i $3,55 \text{ mg/m}^3$), latem ($2,10 \text{ mg/m}^3$ i $1,46 \text{ mg/m}^3$), a najmniejsze wiosną ($1,61 \text{ mg/m}^3$ i $0,66 \text{ mg/m}^3$). Mediany zawartości CH w wodzie z systemu „Raba” w poszczególnych porach roku wynosiły odpowiednio $4,41 \text{ mg/m}^3$, $3,33 \text{ mg/m}^3$, $0,96 \text{ mg/m}^3$ i $2,16 \text{ mg/m}^3$ w okresie jesiennym, zimowym, wiosennym i letnim. W przypadku systemu dystrybucji „Bielany” wartości te wynosiły odpowiednio $3,83 \text{ mg/m}^3$, $3,60 \text{ mg/m}^3$, $0,71 \text{ mg/m}^3$ i $0,97 \text{ mg/m}^3$. Badania wykazały największą zawartość CH w próbkach wody z obu systemów jesienią, ale obserwowano duże ilości CH

również zimą. Tak więc temperatura w przypadku analizowanych systemów nie była głównym czynnikiem stanowiącym o zawartości CH w wodzie.



Rys. 4. Sezonowe zmiany zawartości wodoru chloralu w wodzie wodociągowej Krakowa

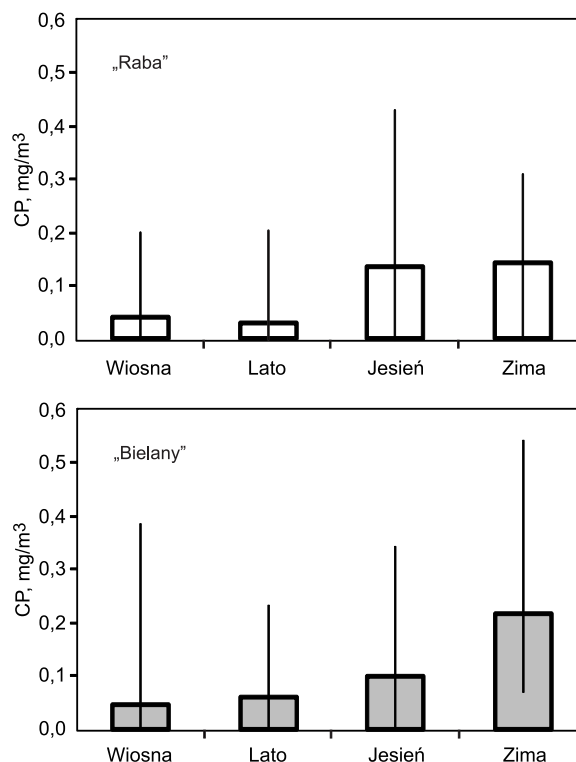
Fig. 4. Seasonal variations of chloral hydrate content in Krakow city drinking water

Chloropikryna

Zawartość CP w wodzie w poszczególnych porach roku przedstawiono na rysunku 5. Największą średnią zawartość zaobserwowano w obu systemach dystrybucji wody w okresie zimowym. W systemie „Raba” średnia ilość CP i mediana w tym sezonie wynosiły odpowiednio $0,14 \text{ mg/m}^3$ i $0,19 \text{ mg/m}^3$. Najmniejszą średnią zawartość CP w wodzie z systemu dystrybucji „Bielany” zaobserwowano wiosną ($0,04 \text{ mg/m}^3$), a z systemu „Raba” latem ($0,03 \text{ mg/m}^3$). Mediany zawartości CP w wodzie w odpowiednich porach roku wynosiły $0,03 \text{ mg/m}^3$ („Bielany”) i $0,03 \text{ mg/m}^3$ („Raba”).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ zmian temperatury wody, a także ilości i rodzaju prekursorów obecnych w chlorowanej wodzie (związanych z porą roku), na zawartość lotnych produktów ubocznych dezynfekcji w sieci wodociągowej. W badaniach przeanalizowano sezonowe zmiany jakości wody w krakowskich systemach dystrybucji „Raba” i „Bielany” w zakresie produktów ubocznych z grup trójhalemetanów, halogenoacetonitryli i halogenoketonów oraz wodoru chloralu i chloropikryny. W przypadku większości analizowanych produktów ubocznych, w obu systemach dystrybucji wody, największe (lub jedno z największych) ich zawartości obserwowano jesienią. Wyjątkiem były halogenoacetonitryle w systemie



Rys. 5. Sezonowe zmiany zawartości chloropikryny w wodzie wodociągowej Krakowa

Fig. 5. Seasonal variations of chloropicrin content in Krakow city drinking water

dystrybucji „Bielany”, których największe ilości zaobserwowano wiosną i latem. W próbkach wody z okresu jesienno, pobranych przed chlorowaniem, w przypadku obu zakładów stwierdzono również największe wartości absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA). Wskazuje to na fakt, że jakość prekursorów jest czynnikiem decydującym o ilości powstających produktów ubocznych w systemie dystrybucji wody. Jesienią temperatura wody w sieci była nieznacznie niższa niż latem, dlatego trudno ocenić znaczenie tego czynnika. Jedynie w przypadku trójhalemetanów stwierdzono wyraźny wpływ temperatury na potencjał ich tworzenia. Zarówno w systemie dystrybucji „Raba”, jak i „Bielany” zaobserwowano również duże ilości trójhalemetanów latem, a więc wtedy, gdy temperatura woda w systemach dystrybucji była najwyższa. Celem dalszych badań będzie próba szczegółowego określenia udziału analizowanych czynników w formowaniu produktów ubocznych dezynfekcji chlorem w sieci wodociągowej.

Badania zrealizowano w Katedrze Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie w ramach funduszu badań statutowych nr 11.11.150.008.

LITERATURA

1. A.D. NIKOLAOU, M.N. KOSTOPOULOU, T.D. LEKKAS: Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest: the International Journal* 1999, Vol. 1, No. 3, pp. 143–156.
2. K.L. LEE, B.H. KIM, J.E. HONG, H.S. PYO, S.-J. PARK, D.W. LEE: A study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in Korea. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 12, pp. 2861–2872.
3. S. CHOWDHURY, M. RODRIGUEZ, J. SERODES: Model development for predicting changes in DBP exposure concentrations during indoor handling of tap water. *Science of the Total Environment* 2010, Vol. 408, pp. 4733–4743.

4. S. CHOWDHURY, P. CHAMPAGNE, P. MCLELLAN: Models for predicting disinfection byproducts (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of the Total Environment* 2009, Vol. 407, pp. 4189–4206.
5. A. DOTSON, P. WESTERHOFF, S. KRASNER: Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection by-products. *Water Science & Technology* 2009, Vol. 60, No. 1, pp. 135–143.
6. R.A. FRANCIS, M.J. SMALL, J.M. VanBRIESEN: Multivariate distributions of disinfection by-products in chlorinated drinking water. *Water Research* 2009, Vol. 43, No. 14, pp. 3453–3468.
7. I. TOROZ, V. UYAK: Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 2005, Vol. 176, pp. 127–141.
8. V. UYAK, K. OZDEMIR, I. TOROZ: Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of the Total Environment* 2008, Vol. 390, pp. 417–424.
9. J. SÉRODES, M. RODRIGUEZ, H. LI, C. BOUCHARD: Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 2003, Vol. 51, pp. 253–263.
10. M. KUCHARSKI: Analiza zmian ilości ubocznych produktów chlorowania i ozonowania w wodzie wodociągowej w Białymstoku (Analyzing the changes in the quantity of ozonation and chlorination by-products in the tap water for the city of Białystok). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 47–51.
11. E.H. GOSLAN, S.W. KRASNER, M. BOWER, S.A. ROCKS, P. HOLMES, L.S. LEVY, S.A. PARSONS: A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research* 2009, Vol. 43, No. 18, pp. 4698–4706.
12. B. KOUDJONOU, G. LEBEL, L. DABEKA: Formation of halogenated acetaldehydes, and occurrence in Canadian drinking water. *Chemosphere* 2008, Vol. 72, pp. 875–881.
13. A. WŁODYKA-BERGIER, T. BERGIER: Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa (Characterization of precursors to volatile water chlorination by-products in the Krakow water distribution system). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 29–33.
14. A. WŁODYKA-BERGIER, T. BERGIER: The influence of organic matter quality on the potential of volatile organic water chlorination products formation. *Archives of Environmental Protection* 2011, Vol. 37, No. 4, pp. 25–35.

Włodyka-Bergier, A., Bergier, T. Seasonal Variations in Volatile Organic Halogen Water Chlorination By-Product Content in Krakow City Water Distribution System. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 23–27.

Abstract: Content of the following compounds in water has been examined: trihalomethanes (trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane), haloacetonitriles (bromochloroacetonitrile, dibromoacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile), haloketones (1,1-dichloro-2-propanone, 1,1,1-trichloro-2-propanone), chloropicrin and chloral hydrate. In the period of 2011–2012 samples from terminal ends of the two water distribution systems in Krakow: ‘Raba’ and ‘Bielany’ were collected and analyzed. These systems differ in

raw water quality, treatment train arrangement as well as distribution network size. Chlorination to disinfect the water is applied in both plants. The result analysis allowed assessment of seasonal variations (spring, summer, autumn, winter) in individual volatile chlorination by-product group content for each of the considered water distribution systems. Research conducted demonstrated significant influence of season-related water temperature fluctuations, therefore of the amount and type of precursors present in chlorinated water, on volatile halogen disinfection by-product content formed in the water distribution system.

Keywords: Water distribution system, chlorination by-products, trihalomethanes, haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin, chloral hydrate.